

BF

Colour photographic silver halide material

Colour photographic silver halide material

Patent Number: US2003064331

Publication date: 2003-04-03

Inventor(s): MISSFELDT MICHAEL (DE); NIETGEN MARIA (DE); DRABER EDGAR (DE); FEIGL MATTHIAS (DE); HELLING GUNTER (DE); LY CUONG (DE); WEIMANN RALF (DE); WIESEN HEINZ (DE); KALUSCHKE THOMAS (DE); TEITSCHEID HEINZ-HORST (DE)

Applicant(s):

Requested Patent: DE10055094

Application Number: US20010011561 20011105

Priority Number(s): DE20001055094 20001107

IPC Classification: G03C1/08; G03C1/16; G03C1/20; G03C1/46; G03C7/34; G03C1/34

EC Classification: G03C7/392A, G03C7/392B7B5

EC Classification: G03C7/392A; G03C7/392B7B5

Equivalents: JP2002182326

Abstract

A color photographic silver halide material which can be developed to form a negative, at least 95 mol % of the silver halides of which consist of AgCl, and which contains at least one light-sensitive silver halide emulsion layer, the silver halide of which contains at least one compound of formulae (I), (II) and (III):
[IrCl_nF_{6-n}]₂-M₂₊ (I) wherein n denotes 0 or an integer from 1 to 6 and M₂₊ denotes 1 or 2 cations with a total number of 2 positive charges,
[Fe(CN)₆]_m-M_{m+} (II) wherein m denotes 2 or 3 and M_{m+} denotes 1 to 3 cations with a total number of m positive charges, wherein o denotes 0, 1 or 2 and R denotes an alkyl, aryl or aralkyl, is distinguished under scanning exposure and on analogue exposure by sharp contrast which is independent of exposure time and by a stable latent image



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 100 55 094 A 1

(5) Int. Cl. 7:
G 03 C 7/30

DE 100 55 094 A 1

(21) Aktenzeichen: 100 55 094.0
(22) Anmeldetag: 7. 11. 2000
(23) Offenlegungstag: 29. 5. 2002

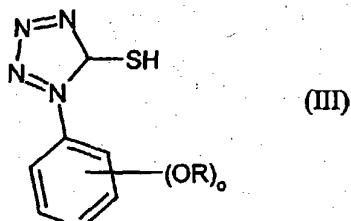
(71) Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Ly, Cuong, Dr., 50858 Köln, DE; Draber, Edgar, Dr.,
51519 Odenthal, DE; Feigl, Matthias, Dr., 51375
Leverkusen, DE; Hellling, Günter, Dr., 51519
Odenbach, DE; Kaluschke, Thomas, 42799
Leichlingen, DE; Mißfeldt, Michael, Dr., 42799
Leichlingen, DE; Nietgen, Maria, 51375 Leverkusen,
DE; Teitscheid, Heinz-Horst, 50939 Köln, DE;
Weimann, Ralf, Dr., 51373 Leverkusen, DE; Wiesen,
Heinz, 53881 Euskirchen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial
(55) Ein farbfotografisches, negativ entwickelndes Silberhalogenidmaterial, dessen Silberhalogenide zu wenigstens 95 Mol-% aus AgCl bestehen und das wenigstens eine Silberhalogenidemulsionschicht enthält, deren Silberhalogenid mindestens eine Verbindung der Formeln (I), (II) und (III) enthält:
 $[IrCl_nFe_{6-n}]^{2-} M^{2+}$ (I)
 worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 und M²⁺ 1 oder 2 Kationen mit einer Gesamtzahl von 2 positiven Ladungen,
 $[Fe(CN)_6]^{m-} M^{m+}$ (II)
 worin m 2 oder 3 und M^{m+} 1 bis 3 Kationen mit einer Gesamtzahl von m positiven Ladungen,



worin o 0, 1 oder 2 und R Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, zeichnet sich durch einen von der Belichtungszeit unabhängigen steilen Kontrast bei scannender und bei Analogbelichtung und durch ein stabiles Latentbild aus.

DE 100 55 094 A 1

Beschreibung

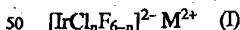
- [0001] Die Erfindung betrifft ein negativ entwickelndes farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, mit einem Träger, wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grüneempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrunkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dessen Silberhalogenidemulsionen zu wenigstens 95 mol-% aus AgCl bestehen und das sich bei scannender Belichtung und bei Analogbelichtung durch einen von der Belichtungszeit unabhängigen steilen Kontrast und ein stabiles Latentbild auszeichnet.
- [0002] Fotomaterial wird für die Ausgabe von "digitalen Abzügen" an scannenden Fotobelichtern eingesetzt, bei denen die Belichtungseinheit die Bildinformation pixelweise, zeilenweise oder flächenweise mit gebündeltem Licht hoher Intensität (typischerweise aus Lasern, Licht emittierenden Dioden (LED), Geräten, die als DMD bezeichnet werden (digital micromirror device) bzw. vergleichbaren Einrichtungen) und sehr kurzen Belichtungszeiten pro Pixel (im Bereich Nano- bis Mikrosekunden) auf das Fotomaterial belichtet. Insbesondere bei hohen Dichten tritt dabei das Problem der Linienverwaschung auf. Dieses äußert sich bildmäßig durch eine unscharfe Abbildung von Kanten mit großem Dichteunterschied (z. B. Schriftzügen) im Motiv und wird anschaulich durch "Überstrahlung", "Farbsaumbildung", "Unschärfe" etc. beschrieben. Dies limitiert den ausnutzbaren Dichteumfang des Fotomaterials. Fotomaterialien für die Ausgabe von "digitalen Abzügen" mit hoher Bildqualität an scannenden Fotobelichtern mit LEDs oder Lasern dürfen daher bei hoher Farbdichte (Schwärzung) nur eine geringe Linienverwaschung aufweisen.

Stand der Technik und Aufgabe

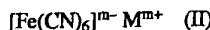
- [0003] Es ist aus EP 774 689 bekannt, dass zur Erzielung einer höheren Farbdichte ohne Farbsaumbildung bei der pixelweisen Belichtung mit gebündeltem Licht hoher Intensität (typischerweise aus Gas-, Diodenlasern, LED bzw. vergleichbaren Einrichtungen) und sehr kurzen Belichtungszeiten pro Pixel (typischerweise im Nano- bis Mikrosekundenbereich) die Gradation der lichtempfindlichen Schichten des verwendeten Colornegativ-Papiers in dem Belichtungszeit-Bereich möglichst steil sein soll.
- [0004] Es ist aus EP 350 046 und US 5 500 329 bekannt, dass die Gradation im Belichtungsbereich von Sekunden oder Millisekunden durch Dotierung der Silberhalogenide mit Metallionen von Übergangsmetallen der Gruppe II und der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente aufstellen kann.
- [0005] Es ist aus EP 350 046 weiterhin bekannt, dass die Dotierung von Silberchlorid- oder Silberchloridbromidemulsionen mit Iridium- und Eisenverbindungen die Fluktuation der fotografischen Eigenschaften bei einem kontinuierlichen chemischen Prozess verringern kann.
- [0006] Weiterhin ist es aus JP 3 188 437, EP 476 602, JP 4 204 941, JP 4 305 644, EP 816 918 und EP 952 484 bekannt, dass die Dotierung von Silberchlorid- oder Silberchloridbromidemulsionen mit Iridium- und Eisenverbindungen in Kombination mit anderen Verbindungen oder mit anderen Maßnahmen den Reziprozitätsfehler der Emulsionen verringern kann.
- [0007] Es wurde aber gefunden, dass mit diesen Maßnahmen eine der wichtigsten fotografischen Eigenschaften, die Latentbildstabilität, nicht ausreichend ist.
- [0008] Aufgabe der Erfindung war, ein Material sowohl für die digitale Belichtung als auch für die Analogbelichtung bereitzustellen, das sich durch eine von den Belichtungszeiten unabhängige steile Gradation und ein stabiles Latentbildverhalten auszeichnet.

Gegenstand der Erfindung

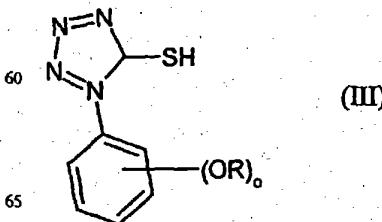
- [0009] Überraschenderweise wird diese Aufgabe gelöst, wenn das eingangs beschriebene farbfotografische Material wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, die wenigstens eine Verbindung der Formeln (I), (II) und (III) enthält



worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 und M²⁺ 1 oder 2 Kationen mit einer Gesamtzahl von 2 positiven Ladungen,



worin m 2 oder 3 und M^{m+} 1 bis 3 Kationen mit einer Gesamtzahl von m positiven Ladungen,



worin o 0, 1 oder 2 und R Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten.

[0010] Die erfindungsgemäß verwendete Emulsion wird vorzugsweise entweder nach dem einfachen Doppeleinlauf-

DE 100 55 094 A 1

verfahren, nach einem Doppelteinlaufverfahren mit Vorfällung und Auffällung oder nach einem kombinierten Doppelteinlauf-Umlöseverfahren hergestellt.

[0011] Die Silberhalogenidemulsion enthält vorzugsweise Silberhalogenidkörner aus mindestens zwei unterschiedlichen Zonen, wobei der Kern durch ein Doppelteinlaufverfahren mit einer AgNO_3 -Lösung und einer Halogenidlösung, im Wesentlichen einer Chloridlösung und die Auffällung durch Umlösen einer sehr feinkörnigen Silberhalogenidemulsion (Mikratemulsion) auf die Vorfällung hergestellt werden.

[0012] Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) werden beim Doppelinlaufverfahren vorzugsweise über die Halogenlösung eingebracht.

[0013] Beim Doppelreinlauf-Umlöseverfahren wird die Verbindung der Formel (I) über die Mikratemulsion und die Verbindung der Formel (II) über die Halogenidlösung des Doppelreinlaufs oder beide Verbindungen werden über die Mikratemulsion eingebracht.

[0014] Die Verbindung der Formel (III) wird vorzugsweise vor oder während der chemischen Reifung zugesetzt.

[0015] Pro Mol Ag der Silberhologenidemulsion werden vorzugsweise folgende Mengen eingesetzt:

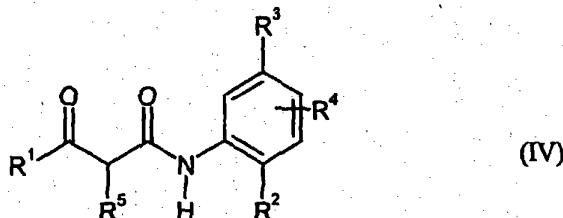
10 nmol bis 5 μ mol Verbindung der Formel (I)

10 nmol bis 10 µmol Verbindung der Formel (II)

0,1 mmol bis 5 mmol Verbindung der Formel (III)

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Gelbkuppler, Purpurkuppler und Blaugrünkuppler aus den nachstehend aufgeführten Formeln (IV), (V), (VI) und (VII) verwendet.

[0017] Gelbkuppler



worin

R¹ Alkyl, Alkoxy, Aryl oder Hetaryl.

R^2 Alkoxy, Aryloxy oder Halogen,

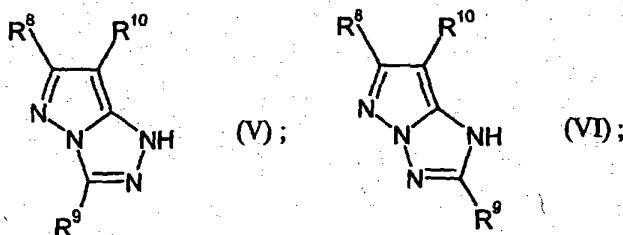
R^3 -CO₂R⁶, -CONR⁶R⁷, -NHCO₂R⁶,

R^4 Wasserstoff oder einen Substituenten.

R⁵ Wasserstoff oder einen bei der Kupplung abspaltbaren Rest,

R^6 , R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten und einer der Reste R^2 , R^3 und R^4 ein Ballastrest ist.

[0018] Purpurkuppler



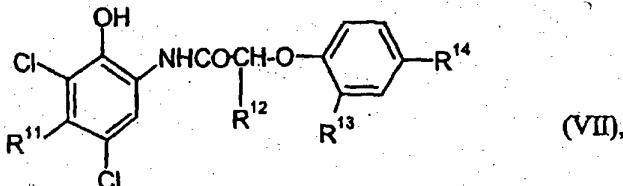
worin

R^8 und R^9 unabhängig voneinander Waserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbamoyl oder Alkylsulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können und wobei mindestens einer dieser Reste eine Ballastgruppe enthält, und

R^{10} Wasserstoff oder einen bei der chromogenen Kupplung abspaltbaren Rest bedeuten.

R^8 ist vorzugsweise tert.-Butyl; R^{10} ist vorzugsweise Chlor.

[0019] Blaugrünkuppler



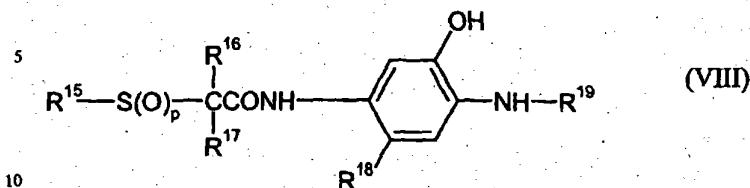
worin

R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} abhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten.

R^{11} ist bevorzugt CH_3 oder C_2H_5 .

DE 100 55 094 A 1

R^{12} ist bevorzugt C_2 - C_6 -Alkyl,
 R^{13} und R^{14} sind bevorzugt t- C_4H_9 oder t- C_5H_{11} .

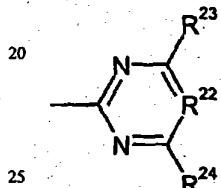


woring

R¹⁵ Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl

R^{16}, R^{17} H, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl

15 R¹⁸H oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe, R¹⁹-COR²⁰, -CO₂R²⁰, -CONR²⁰R²¹, -SO₂R²⁰, -SO₂NR²⁰R²¹, -CO-CO₂R²⁰, -COCONR²⁰R²¹ oder eine Gruppe der Formel



R^{20} Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,

R^{21} H oder R^{20} ,

$R^{22} \cdot N =$ oder $-C(R^{25}) =$

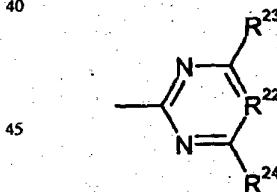
30 R²³, R²⁴, R²⁵-OR²¹, -SR²¹, -NR²⁰R²¹, -R²¹ oder Cl und

p 1 oder 2 bedeuten.

[0020] Innerhalb

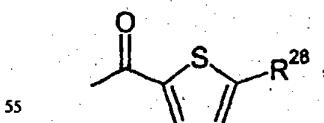
[0020] Innerhalb der Ferne (VIII) sind folgende Gruppen von Kuppeln bevorzugt:

- 35 (1) Kuppler, worin p 1 bedeutet und R¹ bis R² die angegebene Bedeutung besitzen.
 (2) Kuppler, worin p 2, R¹⁹-CO-R²⁶ und R²⁶ Alkenyl oder Hetaryl bedeuten und R¹⁵ bis R¹⁸ die angegebene Bedeutung besitzen.
 (3) Kuppler, worin p 2, R¹⁹-SO₂R²⁷, -SO₂N(R²⁷)₂, -CO₂R²⁷, -COCO₂R²⁷ oder -COCO-N(R²⁷)₂ und R²⁷ Alkyl, Aryl, Alkenyl oder Hetaryl bedeuten und R¹⁵ bis R¹⁸ die angegebene Bedeutung besitzen...
 (4) Kuppler, worin p 2, R¹⁹ einen Rest der Formel



bedeutet und R¹⁵ bis R¹⁸ und R²² bis R²⁴ die angegebene Bedeutung besitzen.

(5) Kuppler, worin p 2 und R¹⁹ einen Rest der Formel



R^{28} H, Cl, CN, Br, F, -COR²⁹, -CONHR²⁹ oder CO₂R²⁹ und R²⁹ Alkyl oder Aryl bedeuten.

[0021] In der Formel (VIII) und den Verbindungen (1) bis (5) haben die Substituenten folgende bevorzugte Bedeutung:

R¹⁵ Alkyl, Aryl

$R^{16} R^{17} H$ Alkyl, Aryl.

R^1, R^2 , H, Alkyl, Aryl,
 $R^{18}H$ Cl Alkoxy Aryl

R = H, Cl,
R²² - N =

$$R^{23} R^{24} - OR^{21} - NR^{20} R^{21} - Cl$$

[0022] Ganz besonders bevorzugt bedeuten

[0022] 6

R¹, H und R²⁰ Alkyl.

R²⁰ Alkyl oder Aryl.

DE 100 55 094 A 1

[0023] Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig, verzweigt oder cyclisch und ihrerseits substituiert sein.

[0024] Aryl- und Hetarylreste können ihrerseits substituiert sein, wobei Aryl insbesondere Phenyl ist.

[0025] Mögliche Substituenten für die Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- bzw. Hetarylreste sind: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkenyloxy, Hydroxy, Alkylthio, Arylthio, Halogen, Cyano, Acyl, Acyloxy, Acylamino, wobei ein Acylrest von einer aliphatischen, olefinischen oder aromatischen Kohlen-, Carbon-, Carbamin-, Sulfon-, Sulfonamido-, Sulfin-, Phosphor-, Phosphon- oder Phosphorigsäure abstammen kann.

[0026] Beispiele für Blaugrünkuppler der Formel VII sind:

VII-1 mit $R^{11} = C_2H_5$, $R^{12} = n-C_4H_9$, $R^{13} = R^{14} = t-C_4H_9$,

VII-2 mit $R^{11} = R^{12} = C_2H_5$, $R^{13} = R^{14} = t-C_5H_{11}$,

VII-3 mit $R^{11} = C_2H_5$, $R^{12} = n-C_3H_7$, $R^{13} = R^{14} = t-C_5H_{11}$,

VII-4 mit $R^{11} = CH_3$, $R^{12} = C_2H_5$, $R^{13} = t-C_5H_{11}$.

[0027] Beispiele für Blaugrünkuppler der Formel (VIII) mit $p = 2$ sind:

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII-1	-C ₂ H ₅	H			-Cl
VIII-2	-C ₂ H ₅	H			-H
VIII-3	-C ₆ H ₁₃	H			-OCH₂CH₂-SCH₂COOH
VIII-4	-Phenyl	H			-Cl
VIII-5	-CH ₃	-CH ₃	-C₁₆H₃₃		-Cl

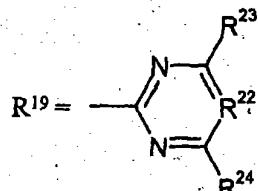
Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
5 VIII -6	-Phenyl	H	-C ₁₂ H ₂₇		-SCH ₂ CH ₂ -COOH
10 VIII -7	-C ₂ H ₅	H			-O-CH ₂ -COOCH ₃
15 VIII -8	C ₁₂ H ₂₅	H			-Cl
20 VIII -9	-C ₃ H ₇ -i	H			-Cl
25 VIII -10					
30 VIII -11	-C ₂ H ₅	H			-Cl
35 VIII -12	-Phenyl	H	-C ₁₆ H ₃₃		H
40 VIII -13	-C ₁₂ H ₂₅	H			-Cl
45 VIII -14	-C ₄ H ₉	H			-OCH ₂ COOCH ₃
50 VIII -15					
55 VIII -15	-CH ₃	-CH ₃			-Cl
60 VIII -15					
65 VIII -15					

DE 100 55 094 A 1

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII-16	-C ₂ H ₅	H		-SO ₂ -C ₄ H ₉	-Cl
VIII-17	-C ₂ H ₅	H		-CO-O-C ₄ H ₉ -i	-Cl
VIII-18	-C ₃ H ₇ -i	H		-CO-CO-N(C ₄ H ₉) ₂	-OCH ₂ -COOCH ₃
VIII-19	-Phenyl	H		-SO ₂ -NH-C ₄ H ₉ -t	H
VIII-20	-C ₆ H ₁₃	H		-SO ₂ -	H
VIII-21	-CH ₃	-CH ₃		-CO-CO-OC ₂ H ₅	-Cl
VIII-22	-C ₄ H ₉	H		-SO ₂ -CH ₃	-Cl
VIII-23	-Phenyl	-Phenyl	-C ₁₂ H ₂₅	-SO ₂ -C ₄ H ₉	-SCH ₂ CH ₂ -COOH
VIII-24	-C ₁₂ H ₂₅	H		-CO-O-C ₂ H ₅	-Cl
VIII-25	-C ₂ H ₅	H			Cl
VIII-26	-CH ₃	H			Cl

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII -27	-C ₂ H ₅	H			Cl

[0028] Beispiele für Blaugrünkuppler der Formel (VIII) mit $p = 2$ und



sind:

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 100 55 094 A 1

Nr.	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₅	R ₂₃	R ₂₄	R ₂₂	R ₁₈
VIII-28	-C ₂ H ₅	H		-O-C ₁₂ H ₂₅	-N(C ₄ H ₉) ₂	-N(C ₄ H ₉) ₂	-C-
VIII-29	-C ₂ H ₅	H		-O-C ₁₂ H ₂₅	-NH-CH ₂ -CH-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	-Cl
VIII-30	-C ₂ H ₅	H		-O-C ₁₂ H ₂₅	-OCH ₃	-N=	-Cl
VIII-31	-C ₆ H ₁₃	H		C ₈ H ₁₇ -t	-Cl	-C(NH ₂) ₂	H
VIII-32	-Phenyl	H	-C ₁₂ H ₂₅	-OCH ₃	-N(C ₄ H ₉) ₂	-N=	-OCH ₂ COOCH ₃

5

10

15

20

25

30

35

40

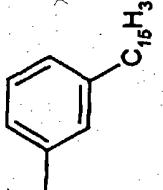
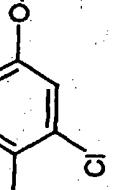
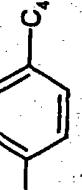
45

50

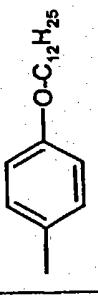
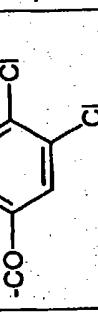
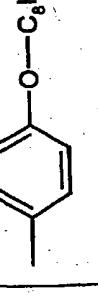
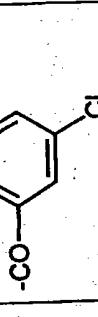
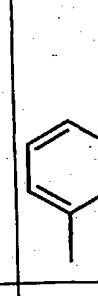
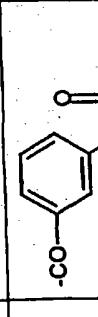
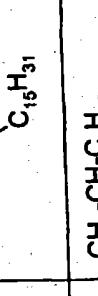
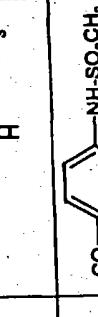
55

60

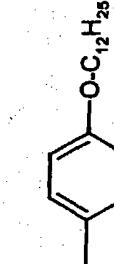
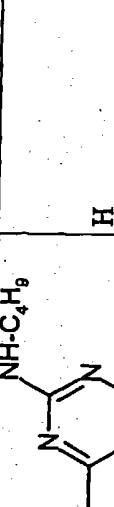
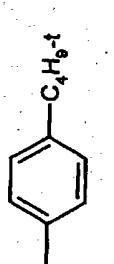
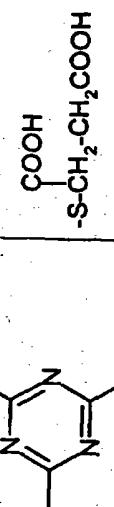
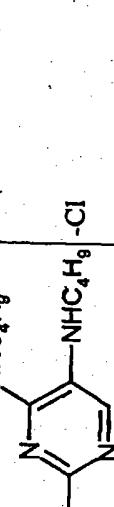
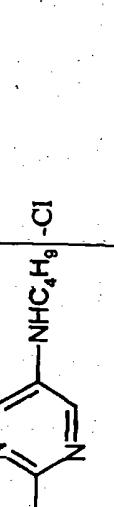
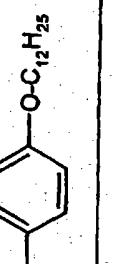
65

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ²³	R ²⁴	R ²²	R ¹⁸
VIII-33	-CH ₃	-CH ₃		-NH-C ₄ H ₉	-NH-C ₄ H ₉	-Q(N(C ₂ H ₅) ₂)=	-Cl
VIII-34	H	H		-OCH ₃	-NH-C ₄ H ₉	-N=	-S-CH ₂ CH ₂ -COOH
VIII-35	-CH ₃	H		-Cl	C ₂ H ₅	-N-(-CH ₂ CH-C ₄ H ₉) ₂	-Cl

Beispiele für Blauglühkuppler mit $p = 1$ sind:

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁸	R ¹⁹
VIII-36	-C ₂ H ₅	H			-Cl
VIII-37	-C ₄ H ₉	H			-CO-C ₃ F ₇
VIII-38	-C ₆ H ₁₃	H			-OCH ₂ CH ₂ -S-CH ₂ COOH
VIII-39	-CH ₃				H
VIII-40	-Phenyl				-NH-SO ₂ CH ₃
					-Cl

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Nr.	R16	R17	R15	R19	R18
VIII-41	-C ₂ H ₅	H			H
VIII-42	-C ₁₂ H ₂₅	H			
VIII-43	-C ₄ H ₉	H			-Cl
VIII-44	-C ₂ H ₅	H			-SO ₂ -C ₄ H ₉
VIII-45	-C ₃ H ₇ -i	H			-CO-NH-  -CN
					-O-CH ₂ -COO-CH ₃

65

DE 100 55 094 A 1

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII-46	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	C ₁₆ H ₃₁	-CO-NH- C ₆ H ₅	-Cl	
VIII-47	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₈ H ₁₇ -t	-CO-O-C ₄ H ₉ -i	H
VIII-48	-Phenyl	H	-C ₁₂ H ₂₅	-CO-CO-N(C ₄ H ₉) ₂	
VIII-49	-C ₁₂ H ₂₅	H		-CO-CH=CH-CO-	
VIII-50	-C ₂ H ₅			N(C ₂ H ₅) ₂	
					-CO- C ₃ H ₅
					-Cl

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Nr.	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁵	R ¹⁹	R ¹⁸
VIII-51	-C ₆ H ₁₃	H			H
VIII-52	-C ₄ H ₉	H			-CO
VIII-53	-CH ₃	H			-CO
VIII-54	-Phenyl	H			-CO
VIII-55					-CO

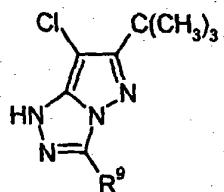
DE 100 55 094 A 1

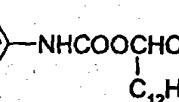
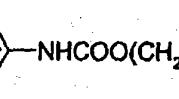
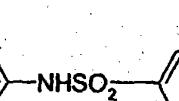
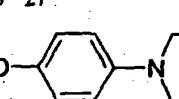
Nr.	R16	R17	R15	R18	R19
VIII-56	-C ₂ H ₅	H			Cl
VIII-57	-C ₃ H ₇	H			Cl
VIII-58	-C ₂ H ₅	H			H
VIII-59	-H				Cl
VIII-60	-C ₂ H ₅				

Die Herstellung der Blaugrünkuppler der Formel (VIII) erfolgt analog der in US 5 686 235 gegebenen Vorschrift.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

[0029] Beispiele für Purpurkuppler der Formel (V) sind

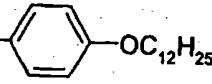
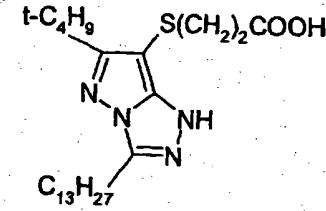
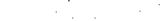
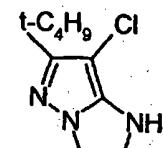
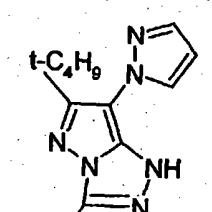
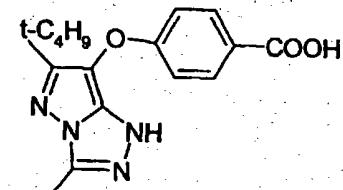


15	Kuppler	R ⁹
V-1	-C ₁₃ H ₂₇	
V-2	-(CH ₂) ₃ SO ₂ C ₁₂ H ₂₅	
V-3	(CH ₂) ₃ O- 	
V-4	(CH ₂) ₃ O- 	t-C ₄ H ₉
V-5	(CH ₂) ₃ O- 	OC ₄ H ₉
V-6	(CH ₂) ₃ O- 	t-C ₈ H ₁₇ O(CH ₂) ₃ COOH
V-7	(CH ₂) ₂ NHCOC ₁₃ H ₂₇	
V-8	(CH ₂) ₂ NHCOCHO- 	C ₁₀ H ₂₁
V-9	(CH ₂) ₃ O- 	C ₁₂ H ₂₅

DE 100 55 094 A 1

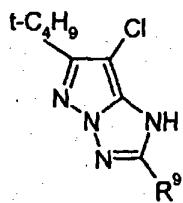
Kuppler	R ⁹
V - 10	<p>-(CH₂)₃O-phenyl-NHCOCH(C₁₂H₂₅)-CH₂-phenyl-OCH₂CH₂OH-t-C₄H₉</p>
V - 11	<p>-CH₂CH₂NHSO₂-phenyl-t-C₈H₁₇-OCH₂COOH</p>
V - 12	<p>-CH₂CH₂NHSO₂C₁₆H₃₃</p>
V - 13	<p>-CH₂CH₂NHCONHC₁₂H₂₅</p>
V - 14	<p>-(CH₂)₃NHSO₂C₁₂H₂₅</p>
V - 15	<p>-CH₂CH₂NHSO₂-phenyl-t-C₈H₁₇-OC₄H₉</p>
V - 16	<p>-CH₂CH₂NHSO₂-phenyl-t-C₈H₁₇-CH₃-O-CH₂COOH</p>
V - 17	<p>-CH₂CH₂NSO₂-phenyl-t-C₈H₁₇-(CH₂)₂-COOH-OC₄H₉</p>
V - 18	<p>-C(CH₃)₂CH₂OCOCHO-phenyl-N₁CCCCS(=O)(=O)1-C₁₀H₂₁</p>
V - 19	<p>-CH₂CH₂NHCOCHO-phenyl-t-C₈H₁₇-OCH₂CH₂OH-C₁₂H₂₅</p>

. 17

Kuppler	R ⁹
5 V -20	-CH ₂ CH ₂ -NHCO-(CH ₂) ₃ O- 
10 V -21	-CH ₂ CH ₂ NHCOOC ₁₂ H ₂₅
sowie	
15 V -22	
20	
25 V -23	
30	
35 V -24	
40	
45 V -25	
50	
55	
60	
65	

DE 100 55 094 A 1

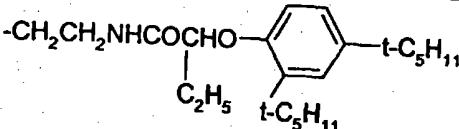
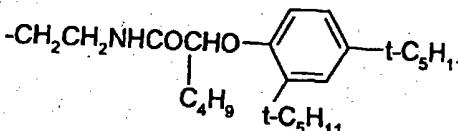
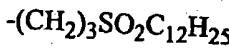
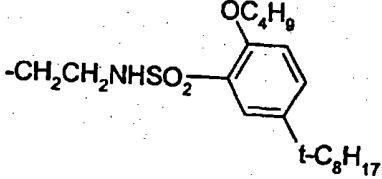
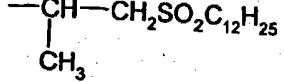
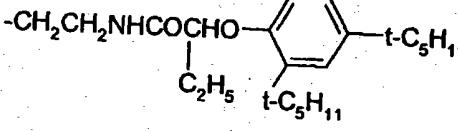
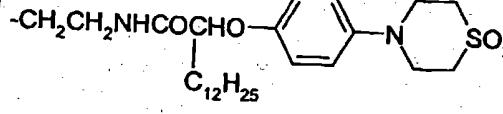
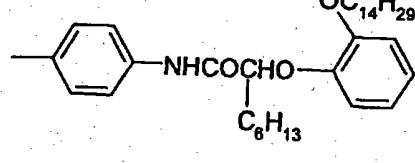
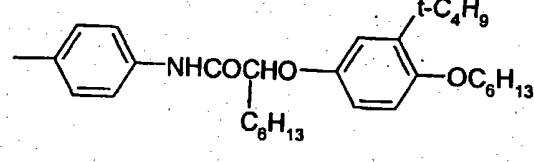
[0030] Beispiele für Purpurkuppler der Formel (VI) sind:



Kuppler	R ⁹	
VI-1		15
VI-2		20
VI-3		25
VI-4		30
VI-5		35
VI-6		40
VI-7		45
		50
		55
		60
		65

Kuppler

R⁹

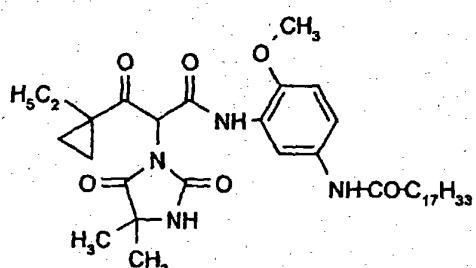
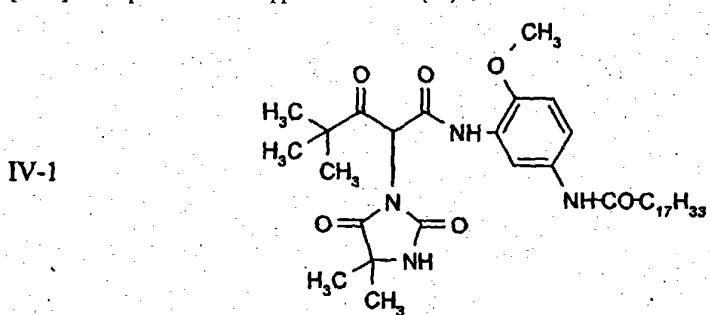
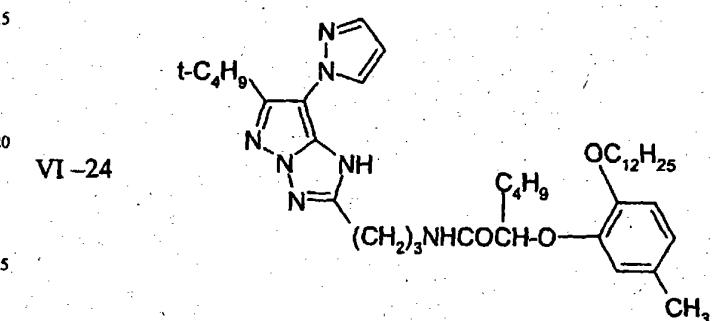
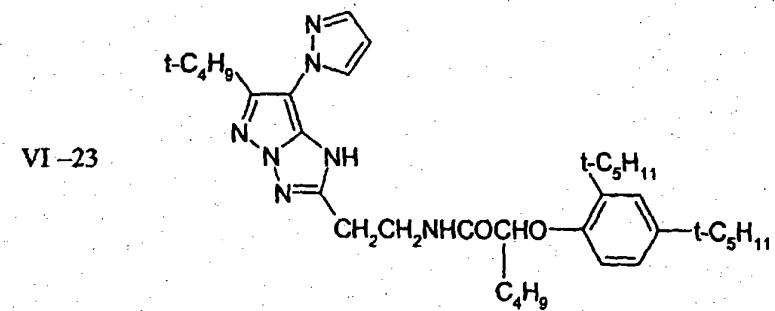
5	VI - 8	
10	VI - 9	
15	VI - 10	
20	VI - 11	
25	VI - 12	
30	VI - 13	
35	VI - 14	
40	VI - 15	
45	VI - 16	
50	VI - 17	
55		
60		

65

DE 100 55 094 A 1

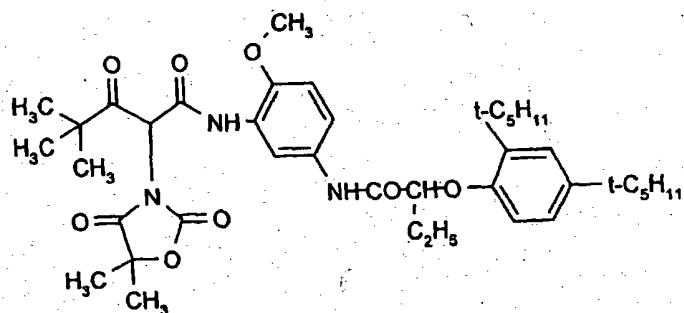
sowie

- 5
- VI - 18**
-
- 10
- VI - 19**
-
- 15
- VI - 20**
-
- 20
- 25
- VI - 21**
-
- 30
- 35
- VI - 22**
-
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65



DE 100 55 094 A 1

IV-3



5

10

15

20

25

30

35

40

45

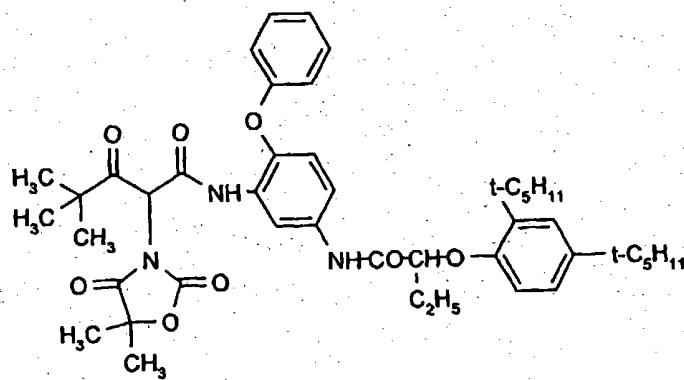
50

55

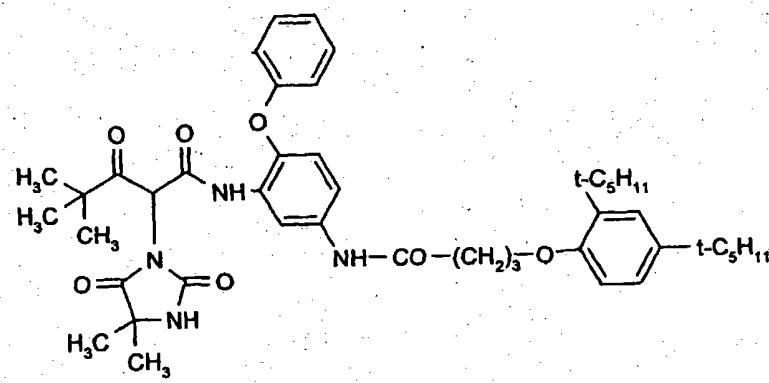
60

65

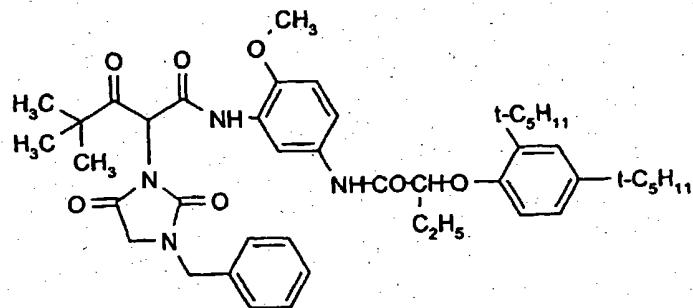
IV-4



IV-5



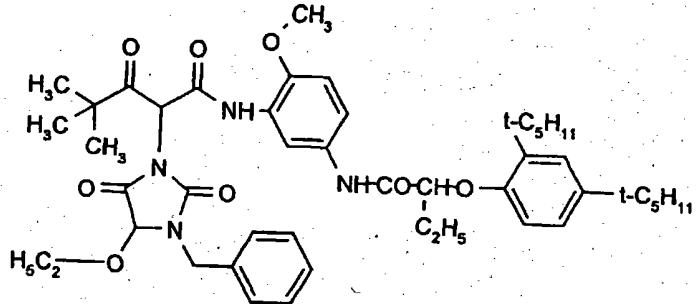
IV-6



5

IV-7

10

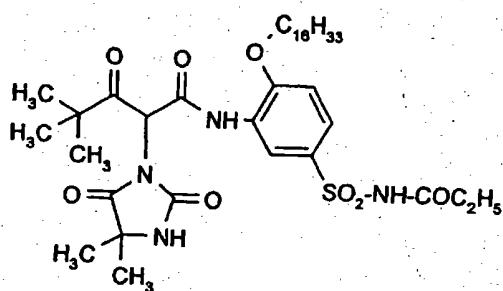


15

20

IV-8

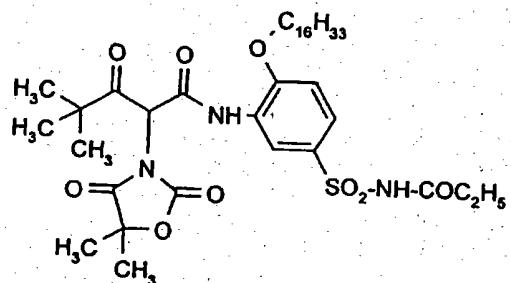
25



30

IV-9

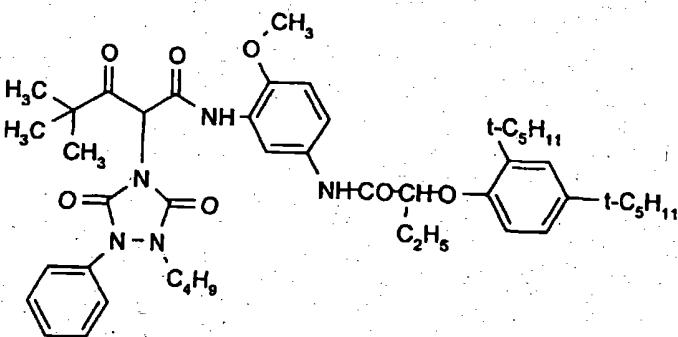
40



45

IV-10

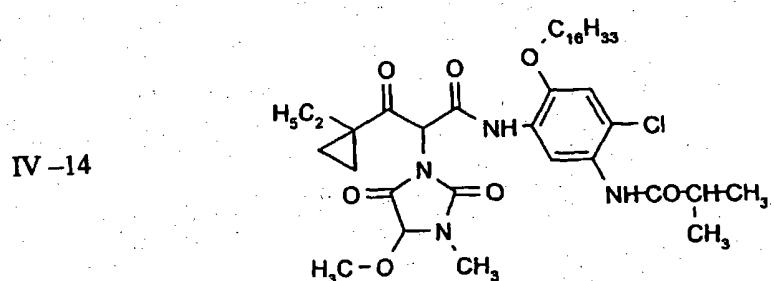
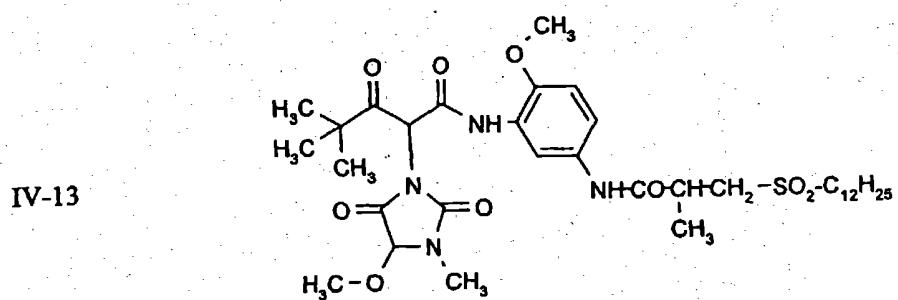
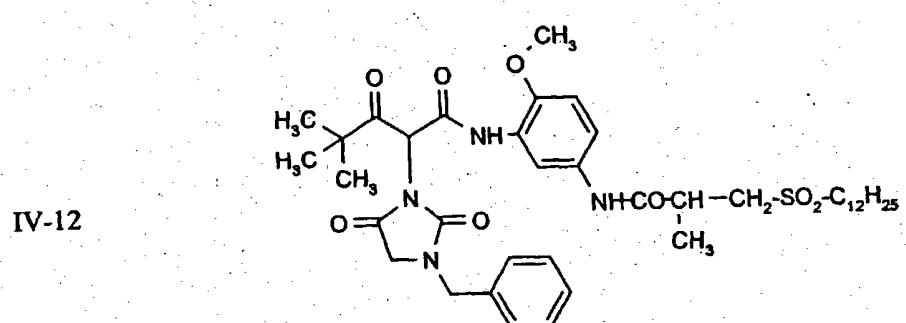
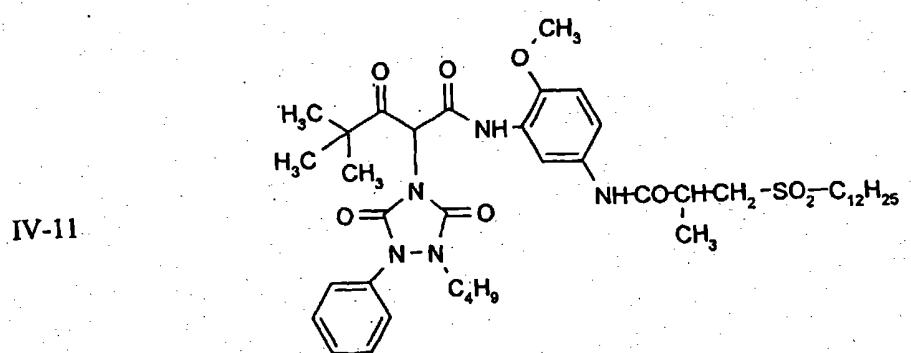
55



60

65

DE 100 55 094 A 1



5

IV-15

10

15

20

IV-16

25

30

35

40

IV-17

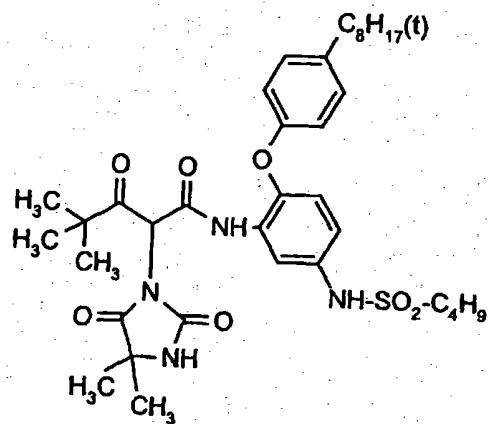
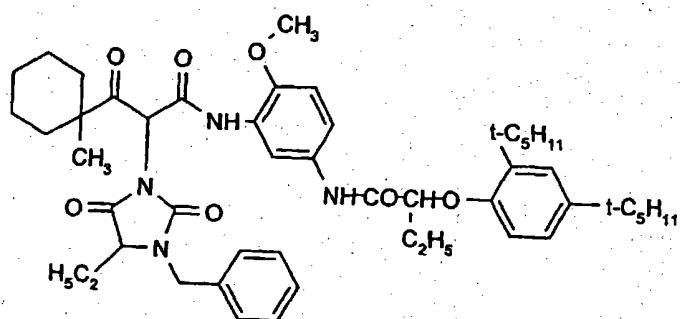
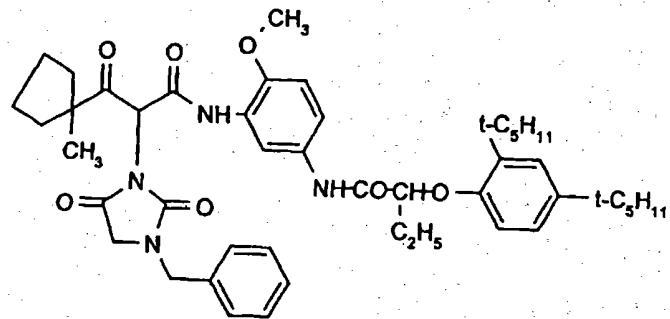
45

50

55

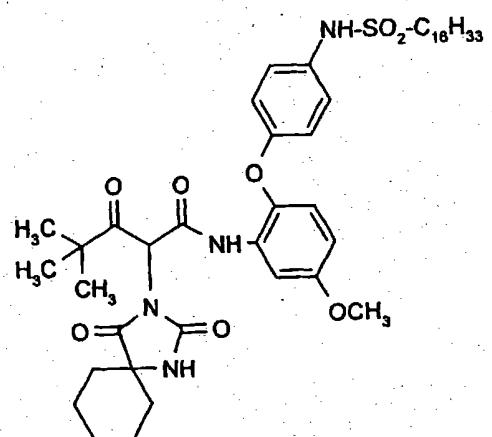
60

65

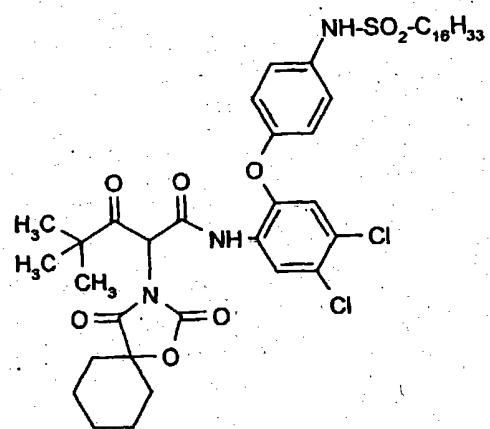


DE 100 55 094 A 1

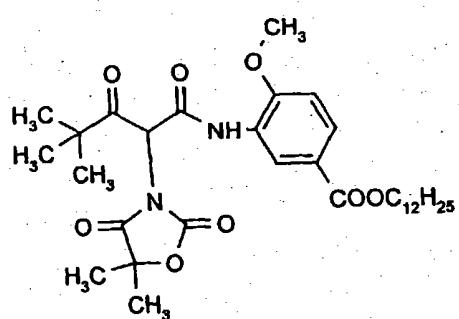
IV-18



IV-19

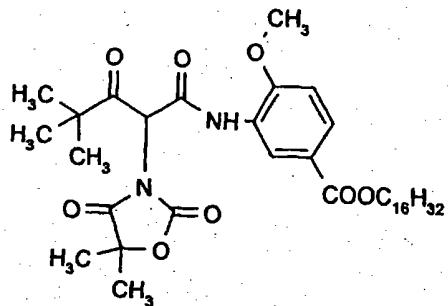


IV-20



5

IV-21



10

15

20

IV-22

25

30

IV-23

35

40

45

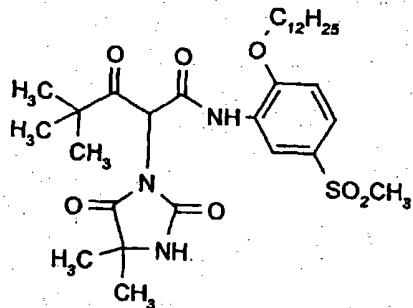
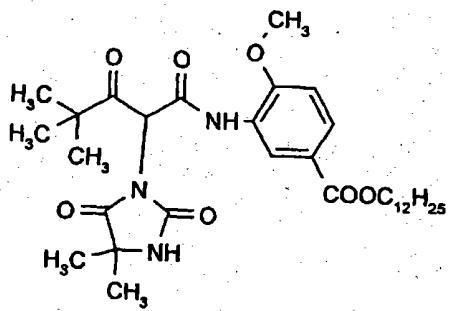
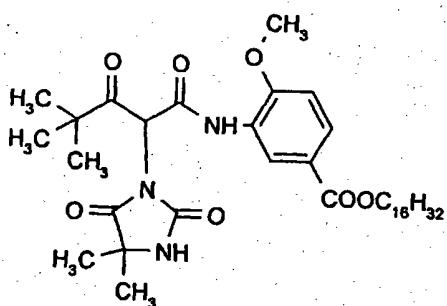
IV-24

50

55

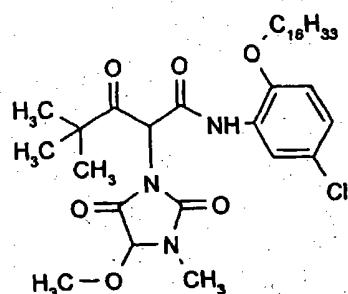
60

65



DE 100 55 094 A 1

IV-25



5

10

15

20

25

30

35

40

45

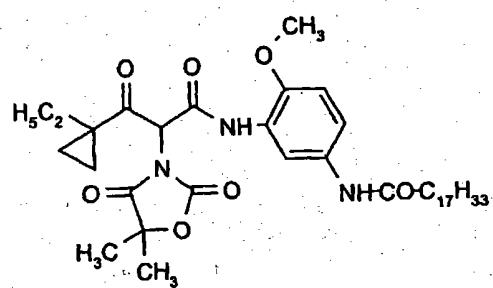
50

55

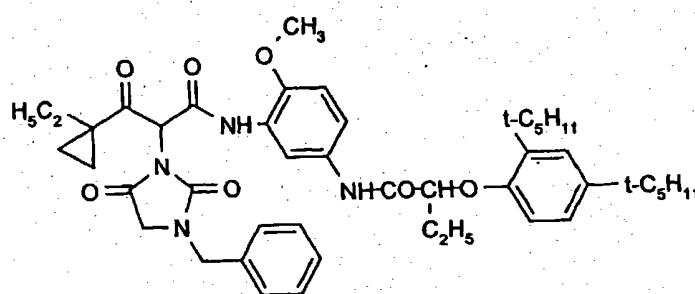
60

65

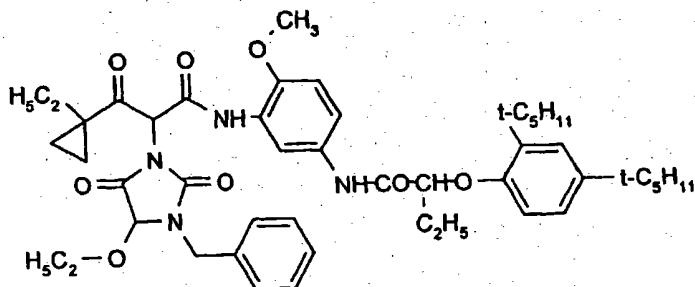
IV-26



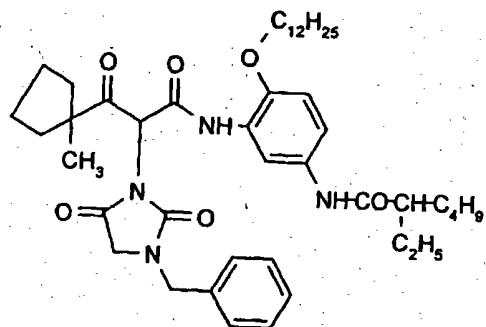
IV-27



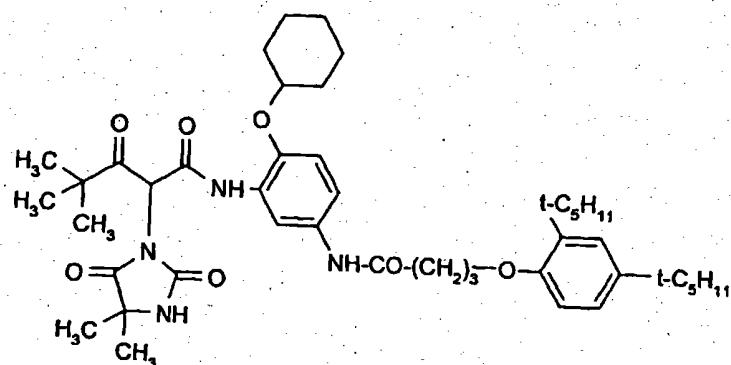
IV-28



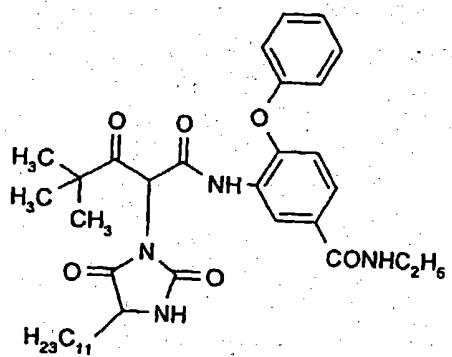
5
IV-29
10



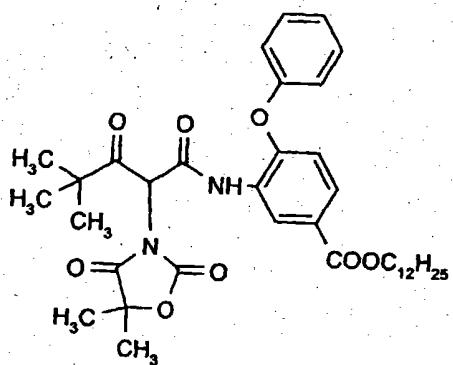
15
20
IV-30
25



30
35
IV-31
40



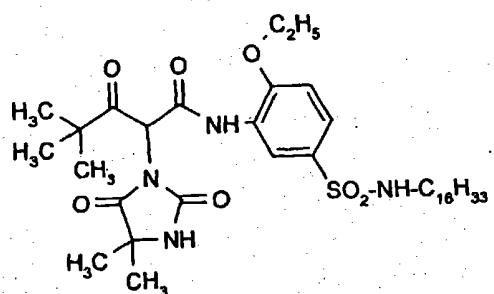
45
50
IV-32
55



65

DE 100 55 094 A 1

IV-33



5

10

15

20

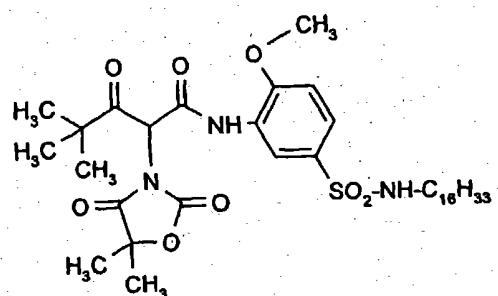
25

30

35

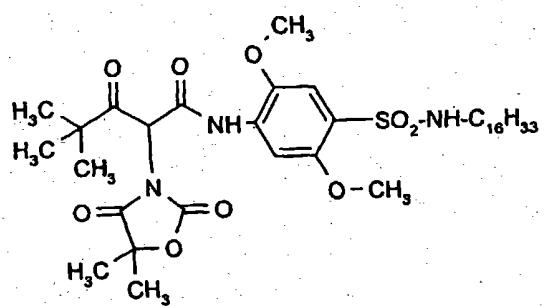
40

IV-34



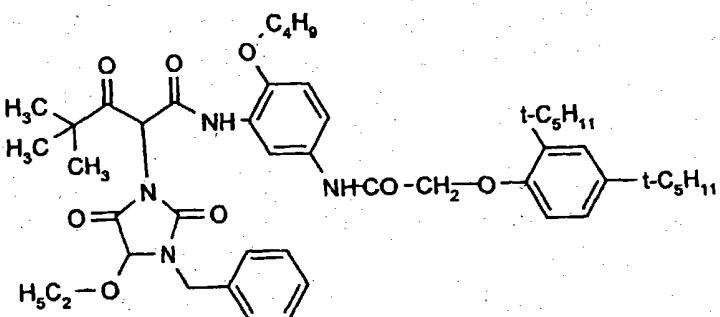
45

IV-35



50

IV-36



55

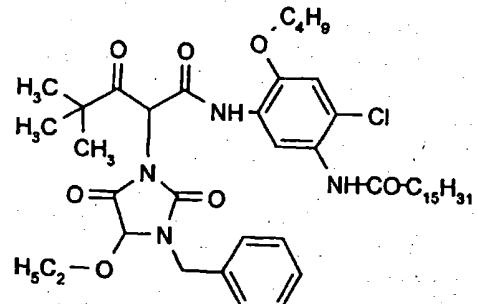
60

65

5

IV-37

10

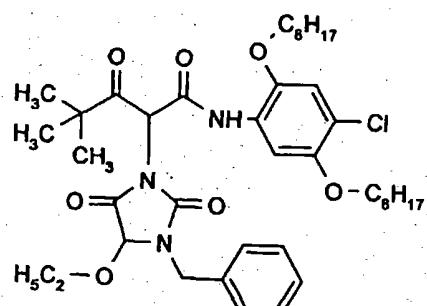


15

20

IV-38

25

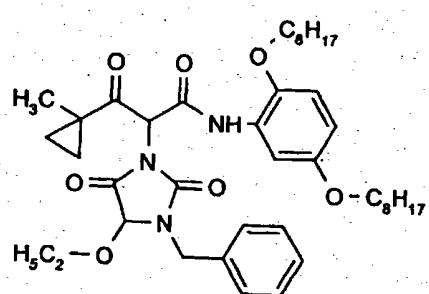


30

35

IV-39

40

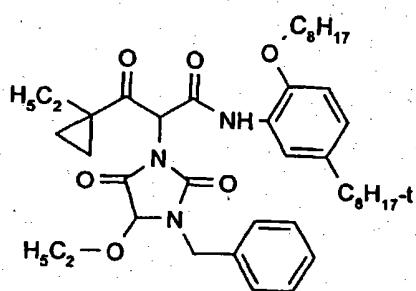


45

50

IV-40

55

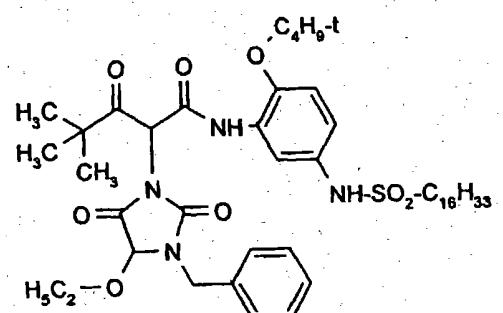


60

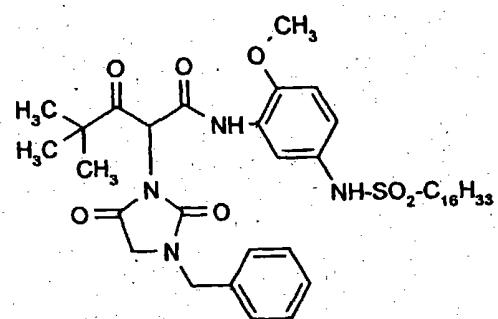
65

DE 100 55 094 A 1

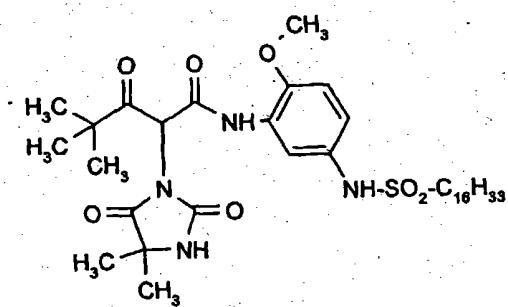
IV-41



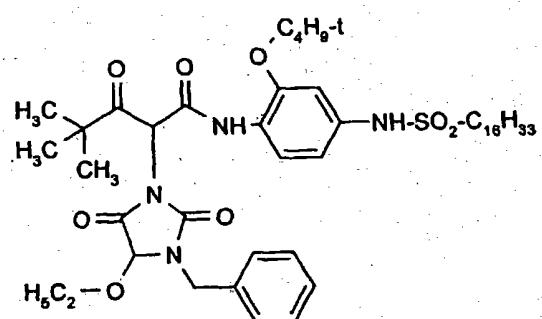
IV-42



IV-43

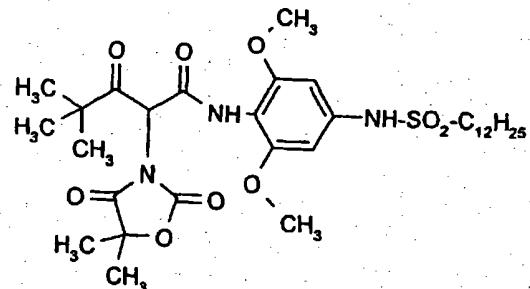


IV-44



5

IV-45



10

15

20

IV-46

25

30

35

IV-47

40

45

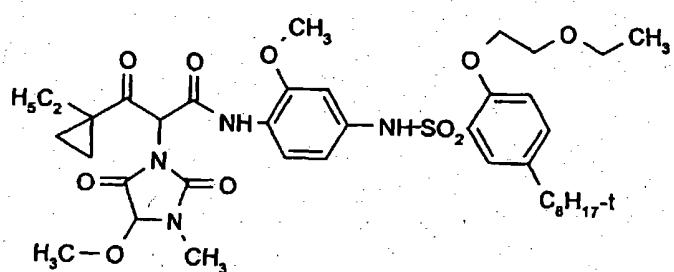
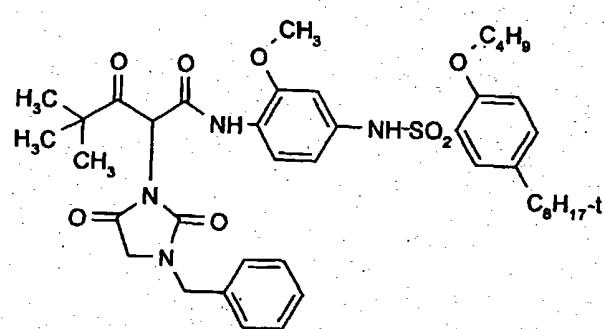
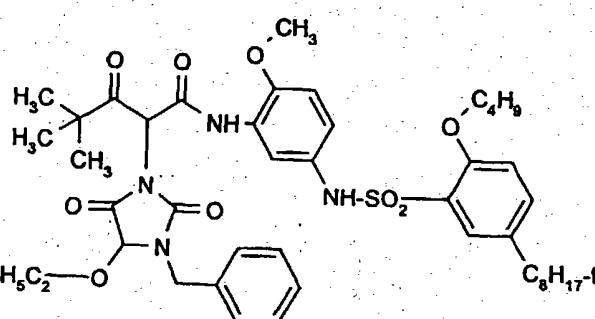
50

IV-48

55

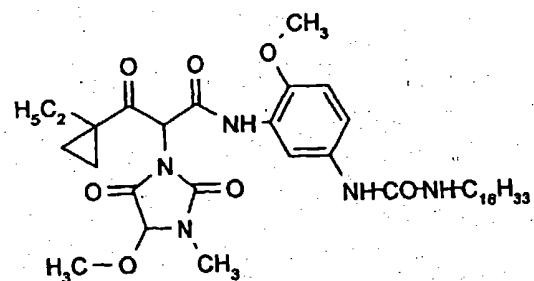
60

65

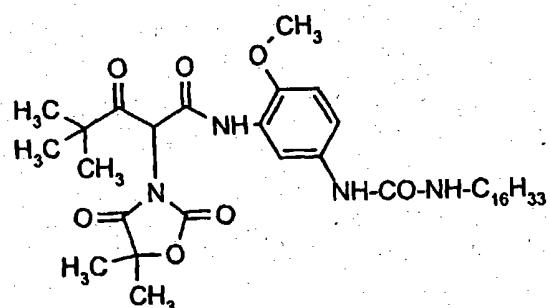


DE 100 55 094 A 1

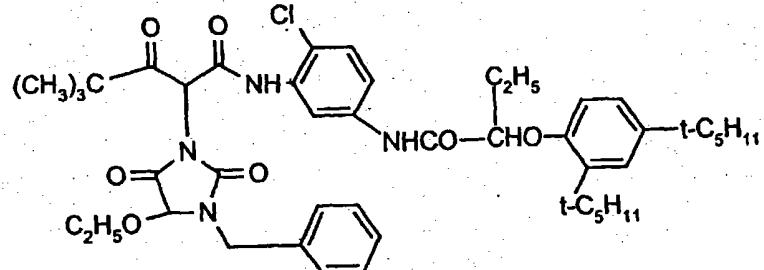
IV-49



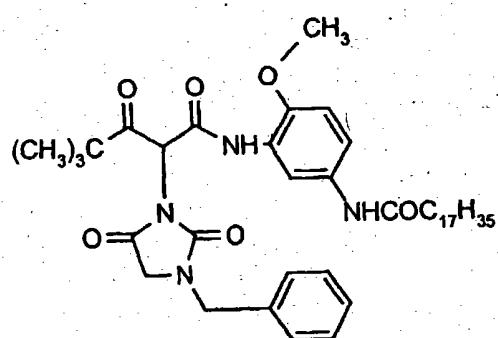
IV-50

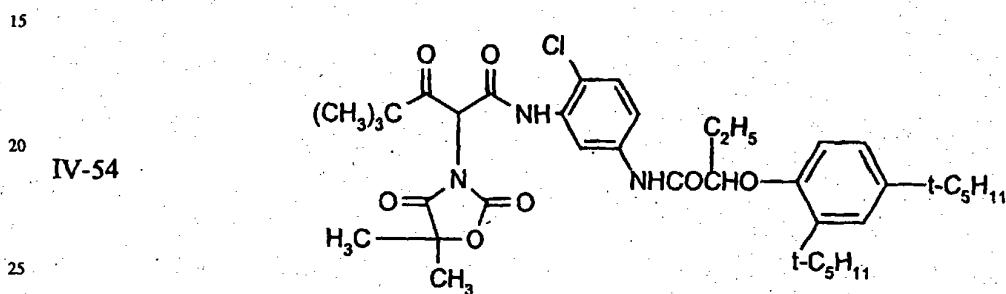
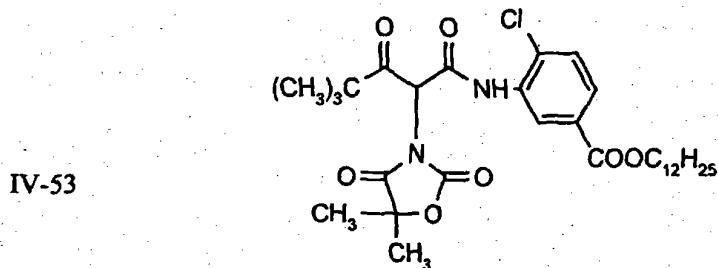


IV-51

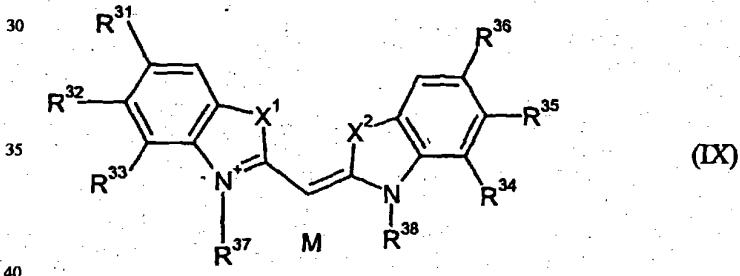


IV-52





[0032] Als Blausensibilisatoren werden insbesondere Verbindungen der Formel IX verwendet



worin

X¹ und X² unabhängig voneinander S oder Se,

R³¹ bis R³⁶ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy, Aryl oder Hetarylgruppe oder R³¹ und R³² bzw. R³² und R³³, R³⁴ und R³⁵ bzw. R³⁵ und R³⁶ die restlichen Glieder eines ankondensierten

50 Benzo-, Naphtho- oder heterocyclischen Ringes,

R³⁷ und R³⁸ unabhängig voneinander eine Alkyl-, Sulfoalkyl-, Carboxyalkyl-, -(CH₂)₁SO₂R³⁹SO₂-alkyl, -(CH₂)₁SO₂R³⁹CO-alkyl-, -(CH₂)₁COR³⁹SO₂-alkyl, -(CH₂)₁COR³⁹CO-alkyl,

R³⁹-N⁺-O₂- oder -NH-,

1 eine ganze Zahl 1 bis 6 und

55 M ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Gegenion bedeuten.

[0033] Vorzugsweise bedeuten R³¹ bis R³⁶ unabhängig voneinander H, Alkyl, F, Cl, Br, CF₃, OCH₃, Phenyl oder R³¹ und R³² bzw. R³² und R³³, R³⁴ und R³⁵ bzw. R³⁵ und R³⁶ die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzo- oder Naphthoringes.

[0034] Geeignete Blausensibilisatoren sind beispielsweise die folgenden Verbindungen, wobei "Et" für Ethyl steht:

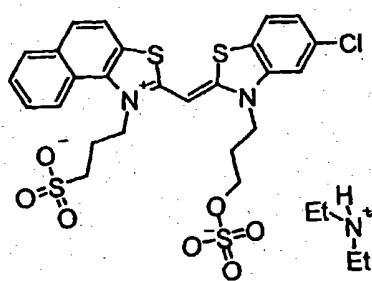
55

60

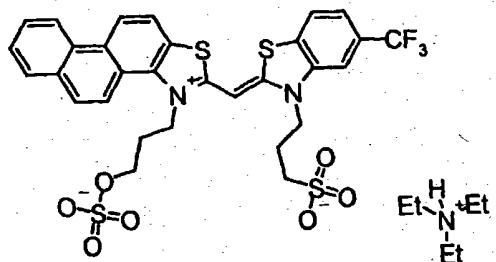
65

DE 100 55 094 A 1

IX-1



N-2

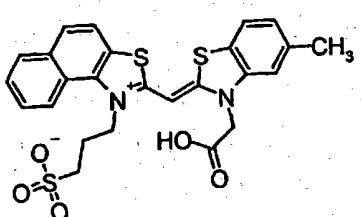


5

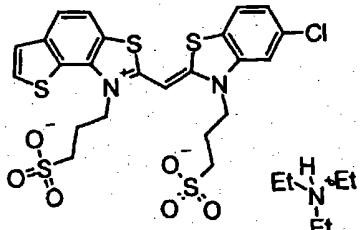
10

15

IX-3



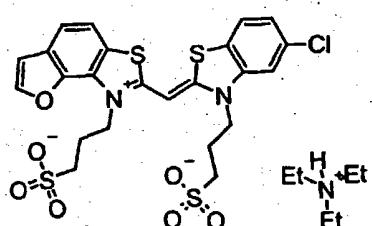
IX-4



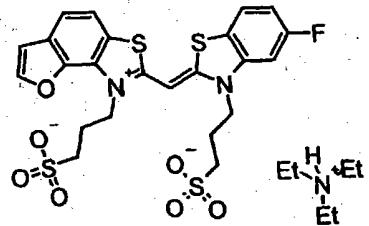
20

25

IX-5



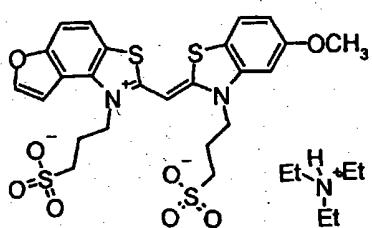
IX-6



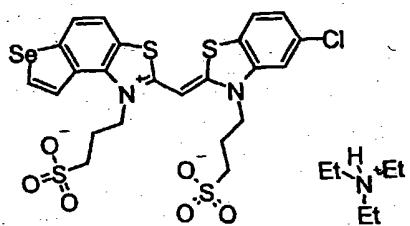
35

40

IX-7



IX-8

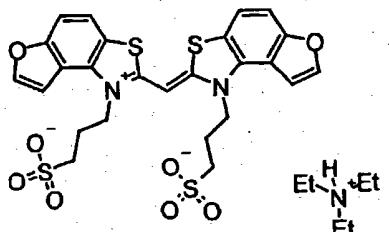


45

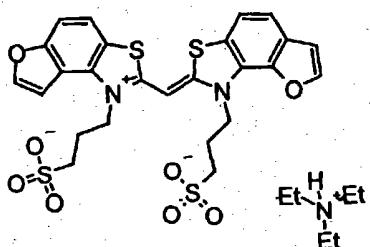
50

55

IX-9



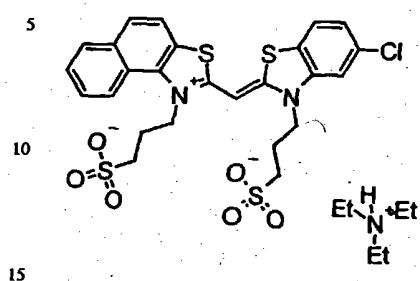
IX-10



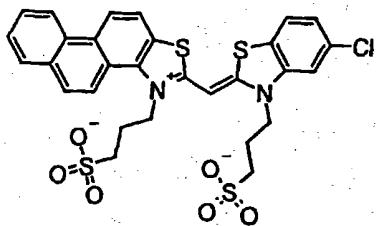
60

65

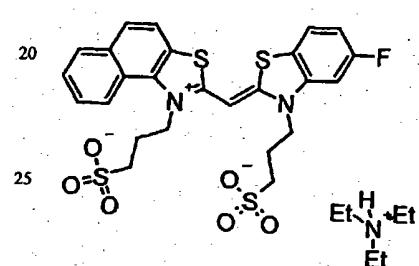
IX-11



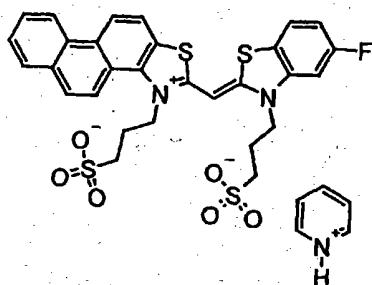
IX-12



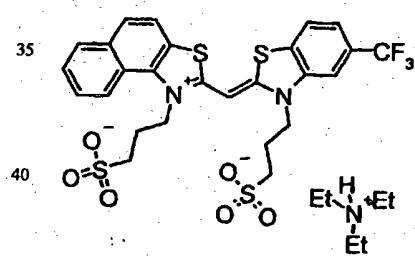
IX-13



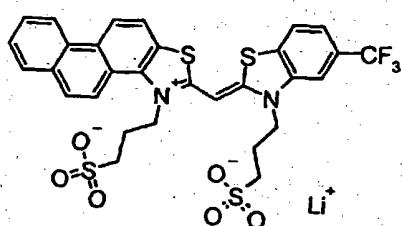
IX-14



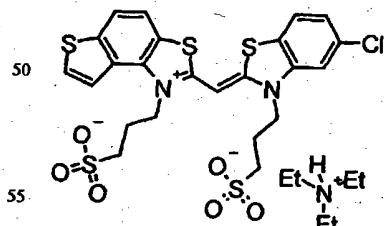
IX-15



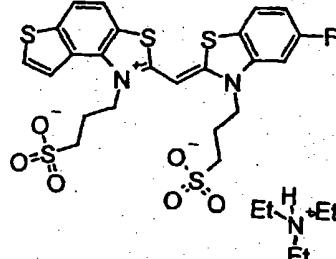
IX-16



IX-17

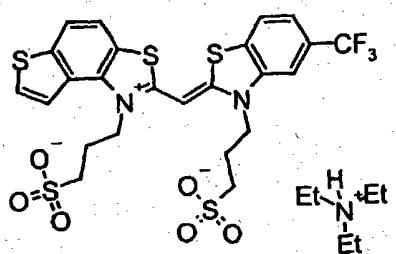


IX-18

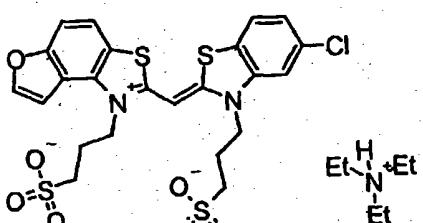


65

IX-19



IX-20



5

10

15

20

25

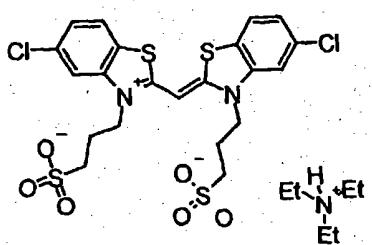
30

35

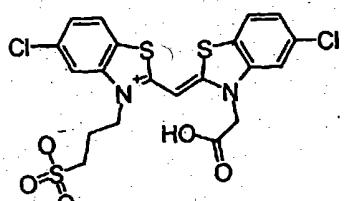
40

45

IX-21



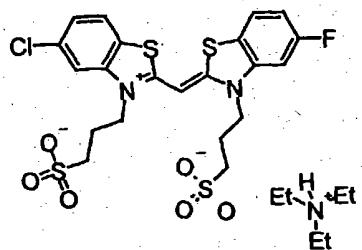
IX-22



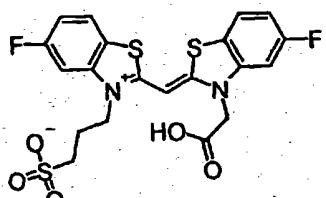
60

65

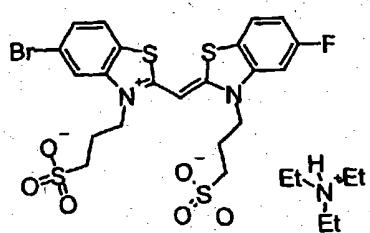
IX-23



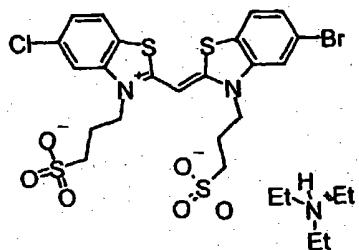
IX-24



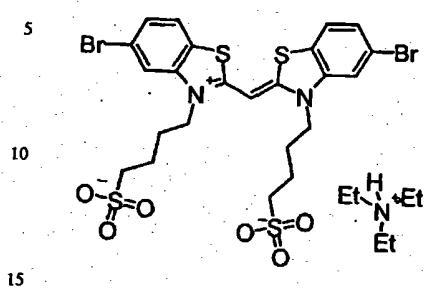
IX-25



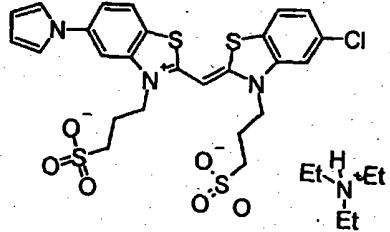
IX-26



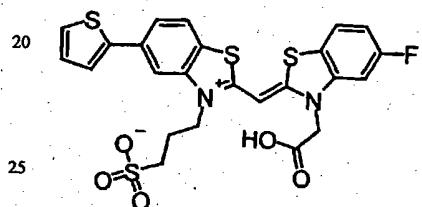
IX-27



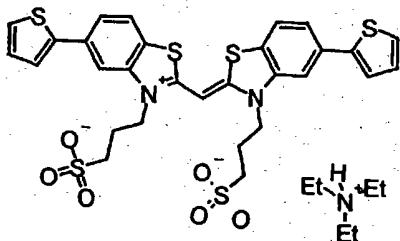
IX-28



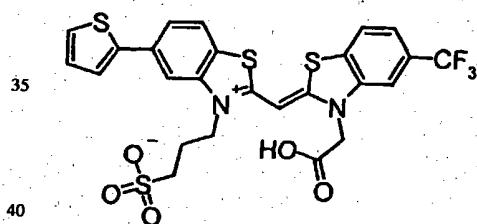
IX-29



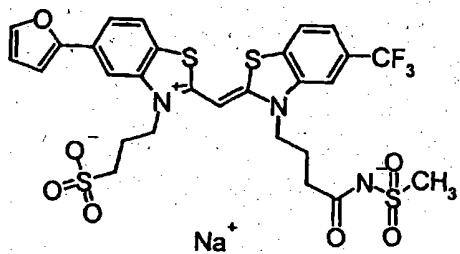
IX-30



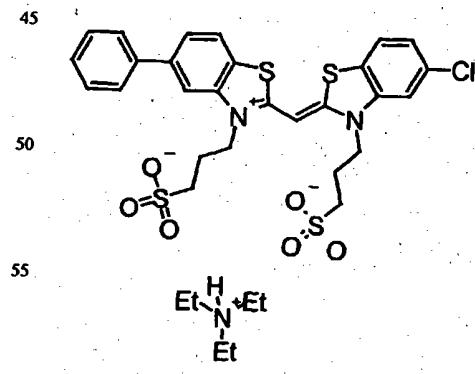
IX-31



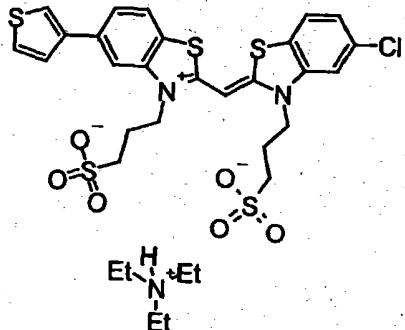
IX-32



IX-33

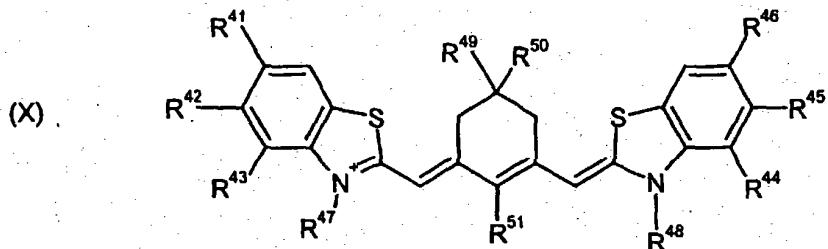


IX-34



DE 100 55 094 A 1

[0035] Geeignete Rotsensibilisatoren entsprechend der allgemeinen Formel X oder XI



5

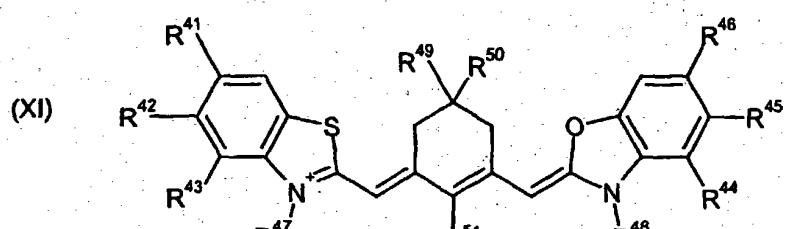
10

15

20

25

30



35

worin
 R⁴¹ bis R⁴⁶ unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung besitzen wie R³¹ bis R³⁶,
 R⁴⁷ und R⁴⁸ unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung besitzen wie R³⁷ und R³⁸,
 R⁴⁹ und R⁵⁰ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Arylgruppe,
 R⁵¹ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe und
 M ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Gegenion bedeuten.

[0036] Beispiele für Rotsensibilisatoren sind im Folgenden aufgeführt, wobei "Et" für Ethyl steht:

40

45

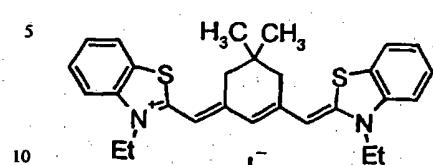
50

55

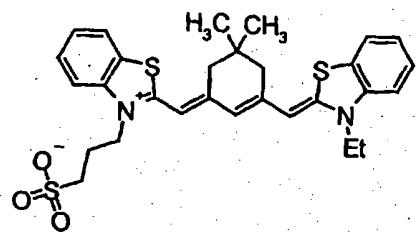
60

65

X-1

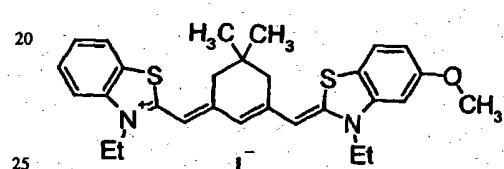


X-2

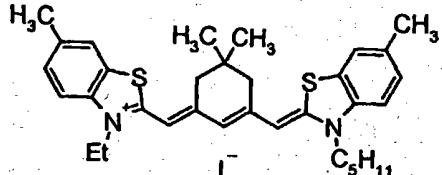


15

X-3

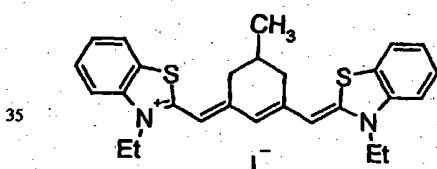


X-4

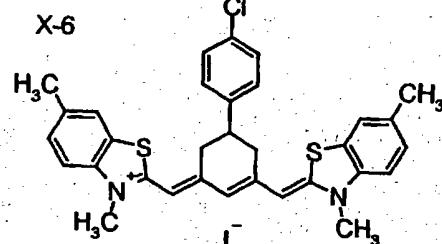


30

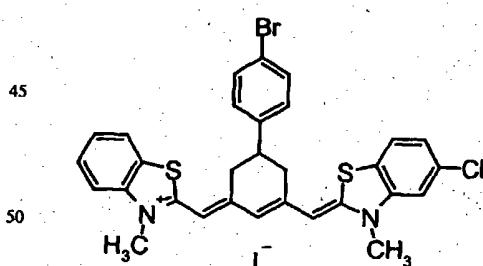
X-5



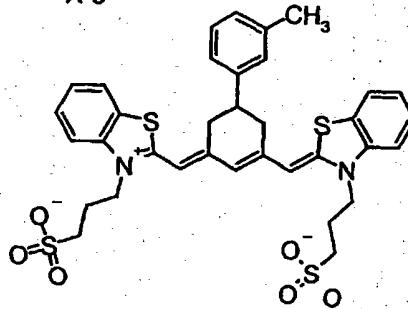
X-6



X-7



X-8



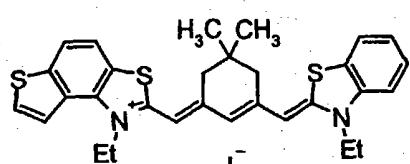
55

60

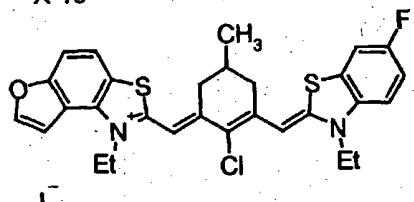
65

DE 100 55 094 A 1

X-9



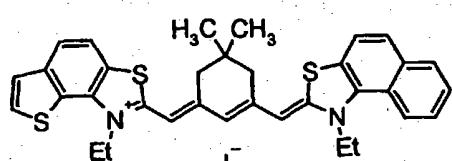
X-10



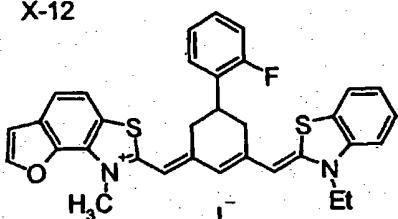
5

10

X-11



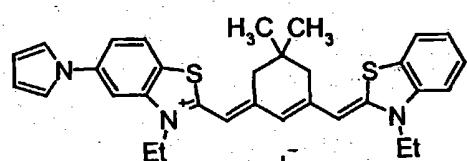
X-12



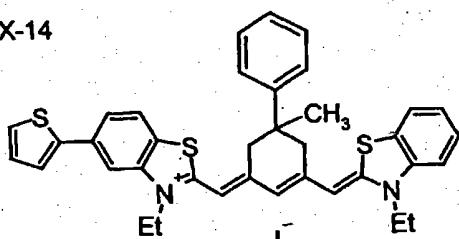
15

20

X-13



X-14

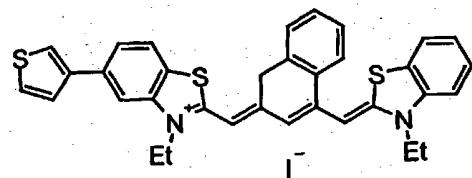


25

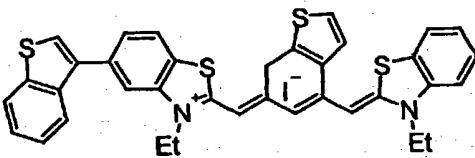
30

35

X-15



X-16



40

45

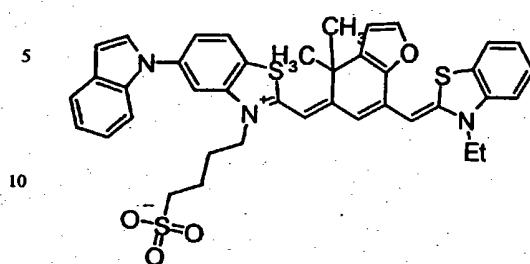
50

55

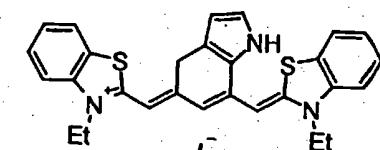
60

65

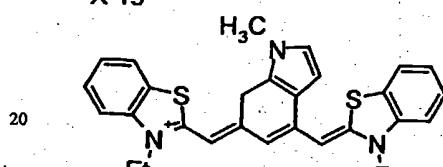
X-17



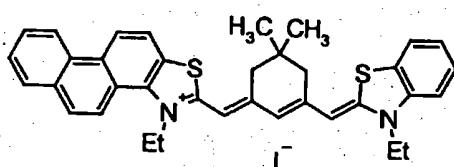
X-18



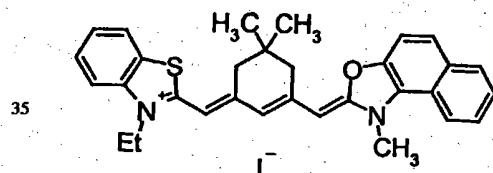
X-19



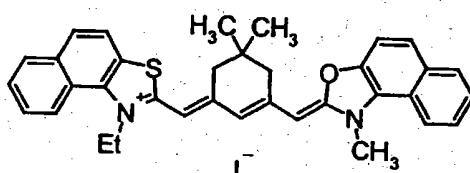
X-20



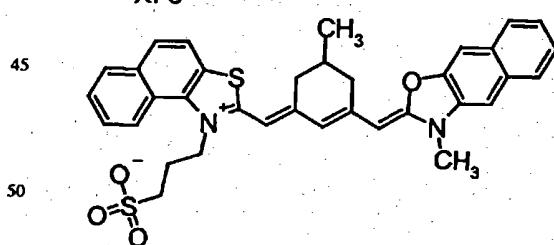
XI-1



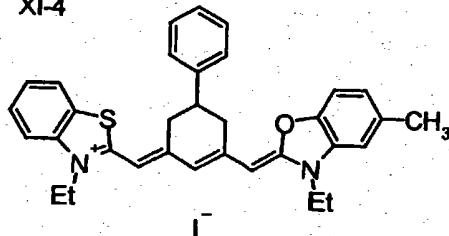
XI-2



XI-3

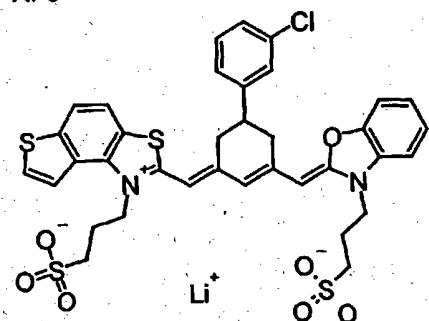


XI-4

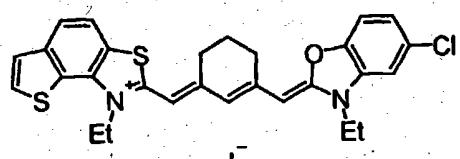


65

XI-5



XI-6



5

10

15

20

25

30

35

40

45

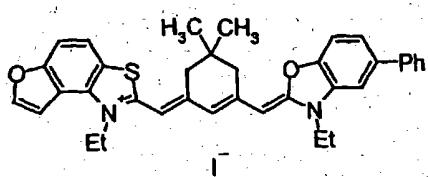
50

55

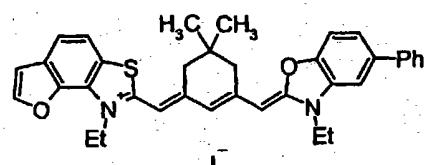
60

65

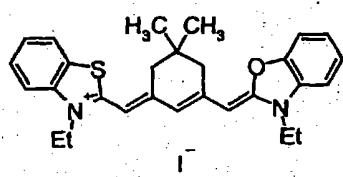
XI-7



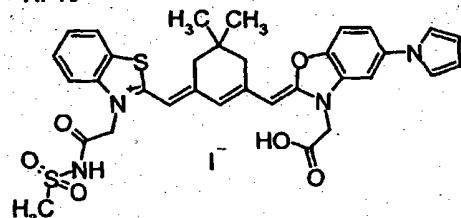
XI-8



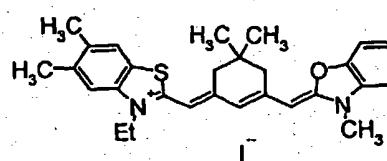
XI-9



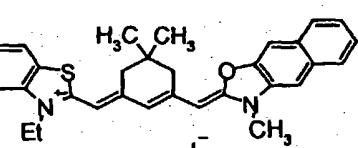
XI-10



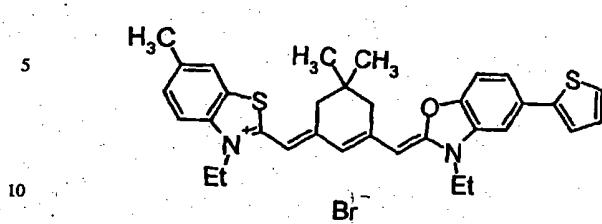
XI-11



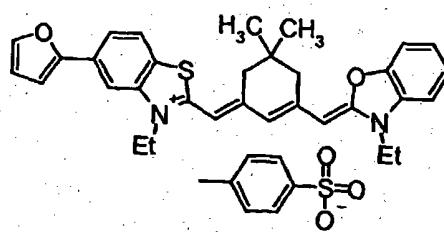
XI-12



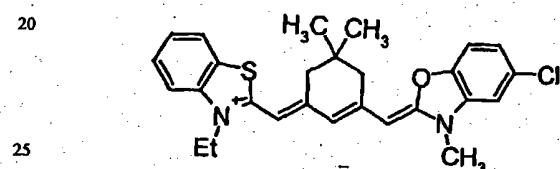
XI-13



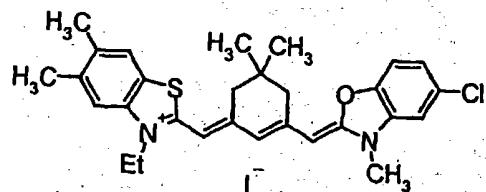
XI-14



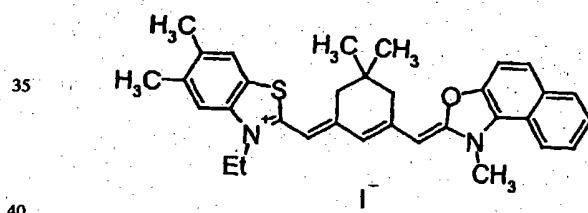
XI-15



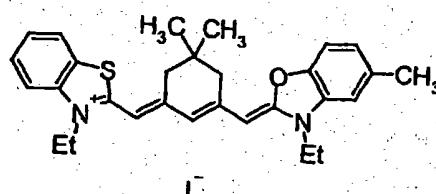
XI-16



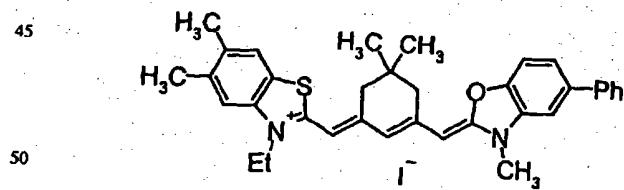
XI-17



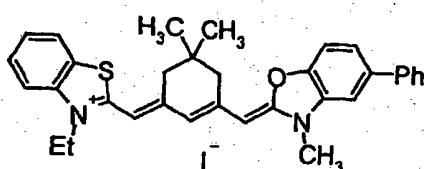
XI-18



XI-19

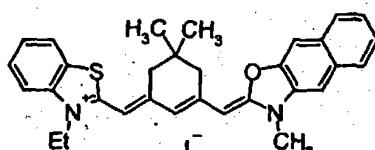


XI-20

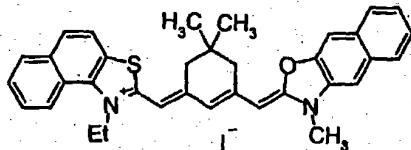


DE 100 55 094 A 1

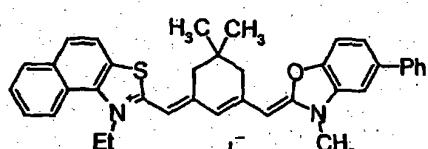
XI-21



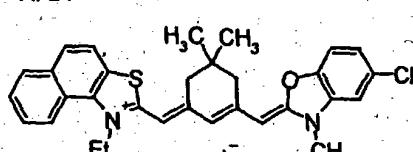
XI-22



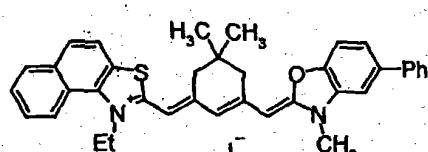
XI-23



XI-24



XI-25



[0037] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0038] Vorzugsweise ist das farbfotografische Material ein Kopiermaterial.

[0039] Die fotografischen Kopiermaterialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien sowie mit Polyethylen oder Polyethylenterephthalat beschichtetes Papier. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

[0040] Die farbfotografischen Kopiermaterialien weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grüneempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsions-

[0041] schicht auf; die Schichten können miteinander vertauscht sein.
Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

[0042] Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

[0043] Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

[0044] Die Fällung kann auch in Gegenwart von Sensibilisierungsfarbstoffen erfolgen. Komplexierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z. B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

[0045] Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farbentwickleroxidationsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrunkuppler 630 bis 700 nm.

[0046] Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedendem organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wässrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

[0047] Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

[0048] Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

[0049] Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

[0050] Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter,

DE 100 55 094 A 1

Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Mir}-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißestabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

- [0051] Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff.
- [0052] Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d. h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.
- [0053] Bevorzugt werden Sofort- oder Schnellhärtner eingesetzt, wobei unter Sofort- bzw. Schnellhärtern solche Verbindungen verstanden werden, die Gelatine so vernetzen, dass unmittelbar nach Beguß, spätestens wenige Tage nach Beguß die Härtung so weit abgeschlossen ist, dass keine weitere, durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Nassschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wässrigen Verarbeitung des Materials verstanden.
- [0054] Geeignete Sofort- und Schnellhärtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.
- [0055] Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht. Das farbfotografische Material nach der Erfindung eignet sich insbesondere für eine Kurzzeitverarbeitung mit Entwicklungszeiten von 10 bis 30 Sekunden.
- [0056] Als Lichtquellen für die Belichtung kommen insbesondere Halogen-Lampen oder Laser-Belichter in Betracht.

Herstellung der Silberhalogenidemulsionen

Mikratemulsion (EmM1)

25

Dotierungsfreie Mikratemulsion

- [0057] Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

30	Lösung 01	5500 g	Wasser
		700 g	Gelatine
35		5 g	n-Decanol
		20 g	NaCl
40	Lösung 02	9300 g	Wasser
		1800 g	NaCl
45	Lösung 03	9000 g	Wasser
		5000 g	AgNO ₃

- [0058] Lösungen 02 und 03 werden bei 40°C im Lauf von 30 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit bei pAg 7,7 und pH 6,0 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 01 gegeben. Während der Füllung werden pAg-Wert durch Zudosierung einer NaCl-Lösung und pH-Wert durch Zudosierung von H₂SO₄ in den Füllungskessel konstant eingehalten. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,10 µm erhalten. Das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird bei 50°C ultrafiltriert und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,3 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgCl enthält. Nach der Redispergierung beträgt die Korngröße 0,13 µm.

55

Mikratemulsion EmM2

Ir- und Fe-dotierte Mikratemulsion

- [0059] Wie EmM1, jedoch mit dem Unterschied, dass zusätzlich 7150 µg K₂IrCl₆ und 21,33 mg K₄Fe(CN)₆ in die Lösung 02 gegeben werden. Die Emulsion enthält demnach 500 nmol K₂IrCl₆ und 2500 nmol K₄Fe(CN)₆ pro Mol Ag.

65

Vorfällung für die blauempfindliche Emulsion EmB

- [0060] Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 11	5500 g	Wasser	5
	680 g	Gelatine	10
	5 g	n-Decanol	15
	20 g	NaCl	20
	325 g	EmM1	25
Lösung 12	9300 g	Wasser	30
	1800 g	NaCl	35
Lösung 13	9000 g	Wasser	40
	5000 g	AgNO ₃	45

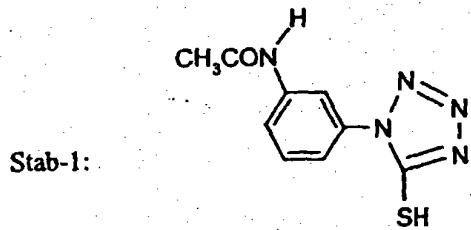
[0061] Lösungen 12 und 13 werden bei 50°C im Lauf von 150 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 11 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion (EmM1). Der Zulauf wird so geregelt, dass in den ersten 100 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 12 und 13 linear von 10 ml/min bis 90 ml/min steigt und in den restlichen 50 Minuten mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit von 100 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,70 µm erhalten. Das Gelatine/AgNO₃- (die Menge von AgCl in der Emulsion wird im Folgenden auf AgNO₃ umgerechnet) Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO₃ enthält.

Blauempfindliche Emulsionen

EmB1

[0062] 4,50 kg der Vorfällung (entspricht 900 g AgNO₃) werden in einem Fällungskessel bei 40°C aufgeschmolzen. 0,5 kg Mikratemulsion EmM2 (entspricht 100 g AgNO₃) werden in einem mit einem Rührer ausgestatteten Einlaufkessel bei 40°C aufgeschmolzen. Unter intensivem Rühren der Vorfällung EmV werden 10 mg Bisthioether-1 zugegeben. Nach 5 Minuten wird die Mikratemulsion EmM2 bei einer konstanten Geschwindigkeit innerhalb von 25 Minuten zudosiert. Nach 10 Minuten wird die Emulsion mit soviel Gelatineredispergiert, dass das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt. Es wird eine AgCl-Emulsion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,725 µm erhalten. Die Emulsion enthält 50 nmol K₂IrCl₆ und 250 nmol K₄Fe(CN)₆ pro Mol Ag.

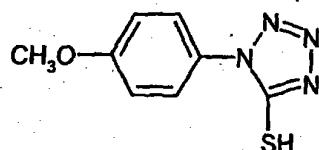
[0063] Die Emulsion wird bei einem pH von 5,3 mit einer optimalen Gold(III)chlorid- und Na₂S₂O₃-Menge bei einer Temperatur von 50°C 2 Stunden gereift. Nach der chemischen Reifung wird pro Mol AgCl die Emulsion bei 40°C mit 0,3 mmol der Verbindung (IX-17) spektral sensibilisiert, mit 0,5 mmol der Verbindung (Stab 1) stabilisiert und anschließend mit 0,6 mmol KBr versetzt.



EmB2

[0064] Fällung, Umlösung, chemische Reifung und spektrale Sensibilisierung erfolgen wie bei EmB1. Nach der Sensibilisierung wird die Emulsion mit 0,5 mmol der Verbindung (Stab 1) statt der Verbindung (IX-17) stabilisiert.

5



Stab-2:

10

Grünempfändliche Emulsionen EmG1–EmG3

EmG1

- 15 [0065] Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

	Lösung 21	1100 g	Wasser
20		136 g	Gelatine
		1 g	n-Decanol
		4 g	NaCl
25		186 g	EmM1
	Lösung 22	1860 g	Wasser
30		360 g	NaCl
		565,4 µg	K ₂ IrCl ₆
		3414 µg	K ₄ Fe(CN) ₆
35	Lösung 23	1800 g	Wasser
		1000 g	AgNO ₃

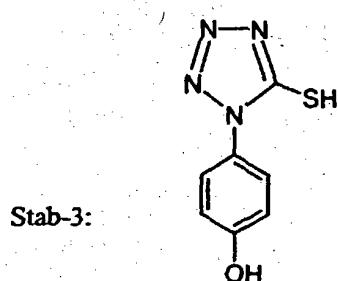
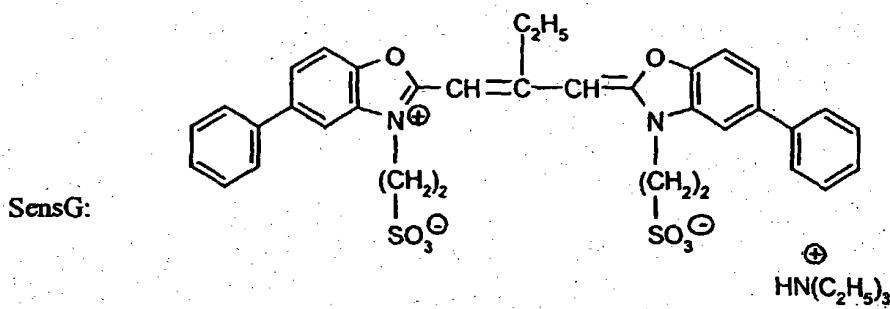
- 40 [0066] Lösungen 22 und 23 werden bei 40°C im Lauf von 75 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Füllungskessel vorgelegten Lösung 21 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion EmM1. Der Zulauf wird so geregelt, dass in den ersten 50 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 22 und 23 linear von 4 mb/min bis 36 ml/min ansteigt und in den restlichen 25 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit von 40 mb/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,52 µm erhalten. Die Emulsion enthält 200 nmol Ir⁴⁺ und 2 µmol K₄Fe(CN)₆ pro Mol AgCl. Das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO₃ enthält.
- [0067] 1,25 kg der Emulsion (entspricht 250 g AgNO₃) wird bei einem pH von 5,3 mit einer Gold(I)chlorid und Na₂S₂O₃ bei einer Temperatur von 60°C 2 Stunden optimal gereift. Nach der chemischen Reifung wird pro Mol AgCl der Emulsion bei 50°C mit 0,6 mmol der Verbindung (Sens G) spektral sensibilisiert, mit 1,2 mmol der Verbindung (Stab 3) stabilisiert und anschließend mit 1 mmol KBr versetzt.

55

60

65

DE 100 55 094 A 1



EmG2

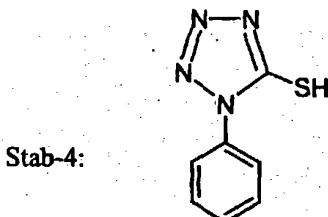
30

[0068] Wie EmG1 jedoch mit dem Unterschied, dass Stab-3 durch 0,6 mmol Stab-2 ersetzt wird.

EMG3

35

[0069] Wie EmG1, jedoch mit dem Unterschied, dass Stab-3 durch 0,6 mmol Stab-4 ersetzt wird.

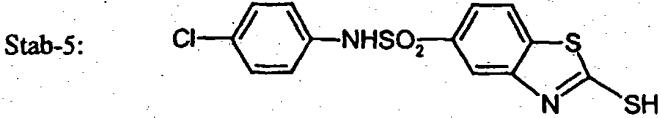


Rotempfindliche Emulsionen EmR1 und EmR2

EmR1

50

[0070] Fällung, Entsalzung und Redispergierung erfolgen wie bei der grünempfindlichen Emulsion EmG1, jedoch mit dem Unterschied, dass die Verbindung K₂IrCl₆ in der Lösung 22 durch 5654 µg K₂IrCl₄F₂ ersetzt wird. Die Emulsion wird mit einer optimalen Menge Gold(III)chlorid und Na₂S₂O₃ 2 Stunden bei einer Temperatur von 75°C chemisch geöffnet. Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion bei 40°C mit 50 µmol der Verbindung (X-1) und mit 25 µmol der Verbindung (XI-12) pro mol AgCl spektral sensibilisiert und mit 1 mmol (Stab 1) und 2,5 mmol (Stab 5) pro mol AgNO₃ stabilisiert. Anschließend werden 3 mmol KBr zugesetzt.



EmR2

65

[0071] Wie EmR1, jedoch mit dem Unterschied, dass Stab-1 durch 0,6 mmol Stab-4 ersetzt wird.

DE 100 55 094 A 1

Schichtaufbauten

[0072] Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schichtaufbau 1

- 10 1. Schicht (Substratschicht):
0,3 g Gelatine
- 15 2. Schicht (blauempfindliche Schicht):
EmB1 aus 0,35 g AgNO₃
0,635 g Gelatine
0,45 g Gelbkuppler IV-11
0,25 g Trikresylphosphat (TKP)
- 20 3. Schicht (Zwischenschicht):
1,1 g Gelatine
0,20 g Scavenger SC
0,2 g TKP
- 25 4. Schicht (grünempfindliche Schicht):
EmG1 aus 0,14 g AgNO₃
1,2 g Gelatine
0,14 g Purpurkuppler III-2
0,20 g Farbstabilisator ST-1
0,10 g Farbstabilisator ST-2
- 30 30 0,19 g Polymer aus Trimethylolpropan und Caprolacton
0,19 g Gemisch aus 75 Gew.-% Dodecanol und 25 Gew.-% Tetradecanol
- 35 5. Schicht (UV-Schutzschicht):
1,1 g Gelatine
0,125 g SC
0,0125 g WK
0,418 g UV-Absorber UV
0,1375 g TKP
0,266 g Lösungsmittel Ö-1
- 40 6. Schicht (rotempfindliche Schicht):
EmR1 aus 0,24 g AgNO₃ mit
0,75 g Gelatine
0,38 g Blaugrünkuppler VI-2
0,42 g TKP
- 45 7. Schicht (UV-Schutzschicht):
0,35 g Gelatine
0,18 g UV-Absorber UV-1
0,098 g Lösungsmittel Ö-1
- 50 8. Schicht
0,28 g Härtungsmittel HM

Schichtaufbau 2

[0073] Wie Schichtaufbau 1, jedoch ist die blaupfindliche Emulsion in der 2. Schicht EmB2 mit 0,35 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 3

[0074] Wie Schichtaufbau 1, jedoch ist die grünempfindliche Emulsion in der 4. Schicht EmG2 mit 0,14 g AgNO₃/m².

Schichtaufbau 4

[0075] Wie Schichtaufbau 1, jedoch ist die grünempfindliche Emulsion in der 4. Schicht EmG3 mit 0,14 g AgNO₃/m².

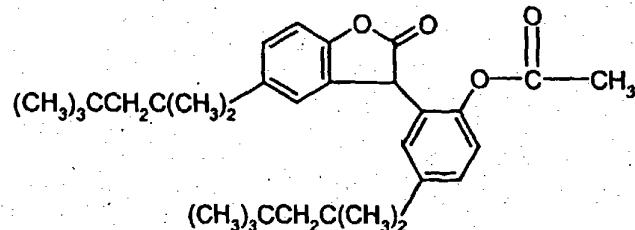
DE 100 55 094 A 1

Schichtaufbau 5

[0076] Wie Schichtaufbau 1, jedoch ist die roteempfindliche Emulsion in der 6. Schicht EmG5 mit 0,24 g AgNO₃/m².

[0077] In Schichtaufbau 1 bis 5 erstmals verwendete Verbindungen:

SC

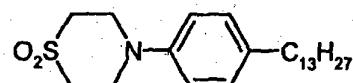


5

10

15

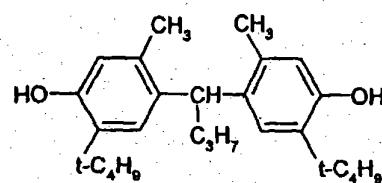
ST-1



20

25

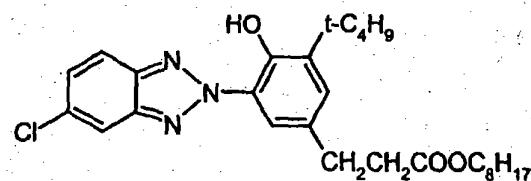
ST-2



30

35

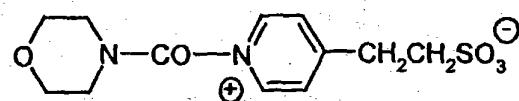
UV-1



40

45

HM



50

55

Ö-1



60

Verarbeitung

1. Analogbelichtung

[0078] Die Proben wurden hinter einem graduierten Graukeil mit einer Dichteabstufung von 0,1/Stufe 40 ms und 5 s mit einer konstanten Lichtmenge einer Halogenlampe belichtet.

65

DE 100 55 094 A 1

2. Laserbelichtung

[0079] Folgende Laserbelichter wurden eingesetzt:

Rotlaser: Laserdiode mit Wellenlänge 683 nm

5 Grünlaser: Gaslaser Argon 514 nm

Blaulaser: Gaslaser Argon 4S8 nm

Pixelbelichtungszeit: 131 nsec

Erzeugte Farbstufen: 256 pro Kanal

[0080] Zuerst wird ein Feld der Proben bei der genannten Belichtungszeit (131 nsec) mit einer Lichtintensität I so belichtet, dass die Dichte D nach der Verarbeitung (siehe unten) etwa 0,6 (nach Messung X-Rite Status A) entspricht. Anschließend wird die Lichtintensität I so reduziert oder erhöht, dass der Logarithmus der Lichtmenge $\log L_t$ um 0,1 niedriger oder um 0,1 höher als der der vorangehenden Stufe ist. Der Vorgang wird fortgesetzt bis insgesamt 29 Stufen belichtet sind. Die niedrigste Stufe entspricht einer Lichtintensität gleich Null.

15 Verarbeitung

[0081] Die belichteten Proben werden im Prozess AP 49 wie folgt verarbeitet:

a) Farbentwickler - 45 s - 35°C

20	Triethanolamin	9,00 g
	N,N-Diethylhydroxylamin	4,00 g
	Diethylenglykol	0,05 g
25	3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methan-sulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,00 g
	Kaliumsulfit	0,20 g
	Triethylenglykol	0,05 g
	Kaliumcarbonat	22,00 g
	Kaliumhydroxid	0,40 g
30	Ethyldiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,20 g
	Kaliumchlorid	2,50 g
	1,2-Dibydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,30 g
	auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35°C

35	Ammoniumthiosulfat	75,00 g
	Natriumhydrogensulfit	13,50 g
	Ammoniumacetat	2,00 g
40	Ethyldiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57,00 g
	Ammoniak 25%	9,50 g
	auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; Einstellen von pH 5,5 mit Essigsäure	

c) Wässern - 2 min - 33°C

d) Trocknen

[0082] Die Ergebnisse der integralen Analog- und der Laserbelichtung sind in Form der folgenden Parameter dargestellt:

50 Dmin: Dichte im nicht belichteten Bereich

Empfindlichkeit E: Abszisse zur Dichte = 0,6 Als Abszissenwert wird die Dichte angegeben (relativer Empfindlichkeitswert)

Gamma-Wert G2: Schultergradation: ist die Steigung der Sekante zwischen dem Empfindlichkeitspunkt mit der Dichte $D = D_{min} + 0,85$ und dem Kurvenpunkt mit der Dichte $D = D_{min} + 1,60$.

55

Latentbildverhalten

Durchführung

60 [0083] Die unverarbeiteten Proben aus den Schichtaufbauten 1 bis 5 werden in einem Sensitometer analog belichtet. Nach 5'; 30'; 6 h und 24 h werden die belichteten Proben in dem oben genannten Prozess AP 94 verarbeitet. Anschließend werden die Gelb-, Purpur- und Blaugrün-Farbdichten eines Graufelds mit einer Dichte von ca. 0,5 gemessen. Die Dichteänderung in Abhängigkeit von der Verweilzeit zwischen Belichtung und Verarbeitung entspricht dem Latentbildverhalten des Materials.

65

DE 100 55 094 A 1

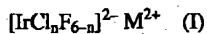
Ergebnisse

Schicht-aufbau	Licht-empfind-lieche Schicht				Latentbildverhalten			Bemerkung
		131 nsec	40 msec	4,91 sec	30'-1,5'	6 h-1,5'	24 h-1,5'	
1	Gelb	2,85	2,92	2,90	0,10	0,12	0,12	Vergleich
	Purpur	3,15	3,14	3,12	0,14	0,15	0,17	
	Blaugrün	3,67	3,34	3,32	0,15	0,20	0,19	
2	Gelb	2,90	2,98	2,95	0,05	0,03	0,04	Erfindung
	Purpur	3,16	3,15	3,11	0,13	0,13	0,16	
	Blaugrün	3,67	3,34	3,32	0,15	0,20	0,19	
3	Gelb	2,87	2,92	2,91	0,09	0,10	0,12	
	Purpur	3,20	3,20	3,18	0,03	0,02	0,05	Erfindung
	Blaugrün	3,68	3,36	3,33	0,13	0,17	0,16	
4	Gelb	2,88	2,89	2,88	0,08	0,10	0,11	
	Purpur	3,10	3,12	3,14	0,04	0,05	0,07	Erfindung
	Blaugrün	3,67	3,34	3,32	0,14	0,19	0,18	
5	Gelb	2,99	2,96	2,95	0,09	0,10	0,11	
	Purpur	3,20	3,18	3,17	0,13	0,14	0,16	
	Blaugrün	3,87	3,54	3,50	-0,02	-0,03	-0,02	Erfindung

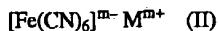
[0084] Es wird deutlich, dass Emulsionen, die die Verbindung der Formel (III) enthalten, eine geringere Dichteänderung und damit eine bessere Latentbildstabilität aufweisen.

Patentansprüche

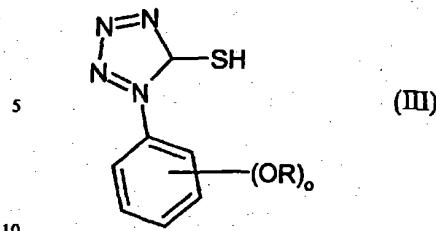
1. Farbfotografisches, negativ entwickelndes Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenide zu wenigstens 95 mol-% aus AgCl bestehen, dadurch gekennzeichnet, dass das Material mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, die mindestens eine Verbindung der Formel (I), (II) und (III) enthält:



worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 und M²⁺ 1 oder 2 Kationen mit einer Gesamtzahl von 2 positiven Ladungen,

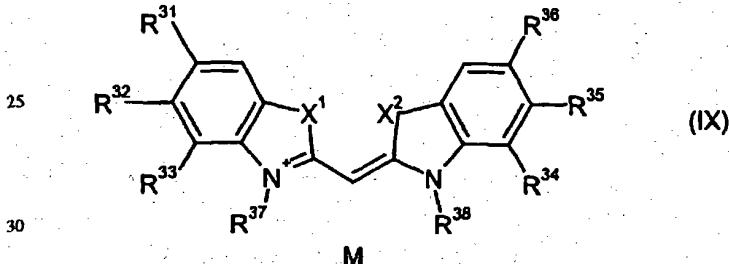


worin m 2 oder 3 und M^{m+} 1 bis 3 Kationen mit einer Gesamtzahl von m positiven Ladungen,



worin o 0, 1 oder 2 und R Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Verbindung (I) 10 nmol bis 5 μ mol pro Mol AgCl, die Menge der Verbindung (II) 10 nmol bis 10 μ mol pro Mol AgCl und die Menge der Verbindung (III) 0,1 mmol bis 5 mmol pro Mol AgCl beträgt.
- 15 3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Silberhalogenid zusätzlich mit wenigstens einem Metall aus der Gruppe IVA, einem weiteren Metall aus der Gruppe VIIIB, einem Metall der Gruppe IIB des Periodensystems der Elemente oder mit Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Re, Au, Pr oder Ce dotiert wird.
- 20 4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidemulsion blauempfindlich ist und wenigstens eine Verbindung der Formel IX enthält



worin

X¹ und X² unabhängig voneinander S oder Se,

35 R³¹ bis R³⁶ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy, Aryl oder Hetarylgruppe oder R³¹ und R³² bzw. R³² und R³³, R³⁴ und R³⁵ bzw. R³⁵ und R³⁶ die restlichen Glieder eines an kondensierten Benzo-, Naphtho- oder heterocyclischen Ringes,

R³⁷ und R³⁸ unabhängig voneinander eine Alkyl-, Sulfoalkyl-, Carboxyalkyl-, -(CH₂)₁SO₂R³⁹SO₂-alkyl,

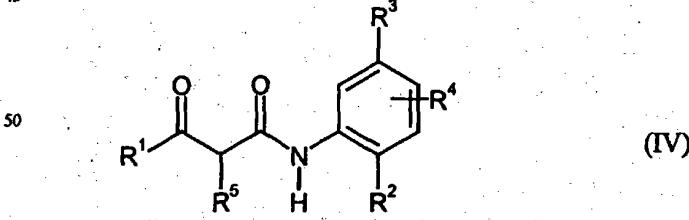
-(CH₂)₁SO³⁹CO-alkyl, -(CH₂)₁COR³⁹SO₂-alkyl, -(CH₂)₁COR³⁹CO-alkyl,

R³⁹-N⁹- oder -NH-,

40 1 eine ganze Zahl 1 bis 6 und

M ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Gegenion bedeuten.

45 5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine blauempfindliche Schicht wenigstens einen Gelbkuppler der Formel IV enthält



worin

R¹ Alkyl, Alkoxy, Aryl oder Hetaryl,

R² Alkoxy, Aryloxy oder Halogen,

R³-CO-R⁶, -CONR⁶R⁷, -NHCO₂R⁶, -NHSO₂-R⁶, -SO₂NR⁶R⁷, SO₂NHCOR⁶, -NHCOR⁶,

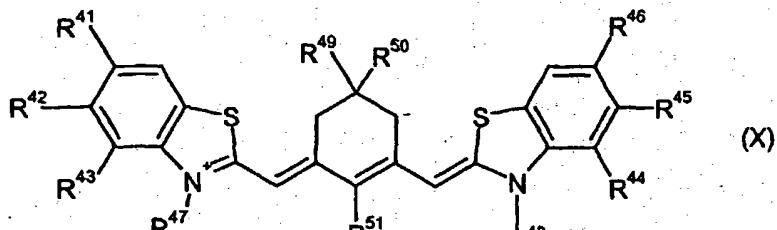
60 R⁴ Wasserstoff oder einen Substituenten,

R⁵ Wasserstoff oder einen bei der Kupplung abspaltbaren Rest,

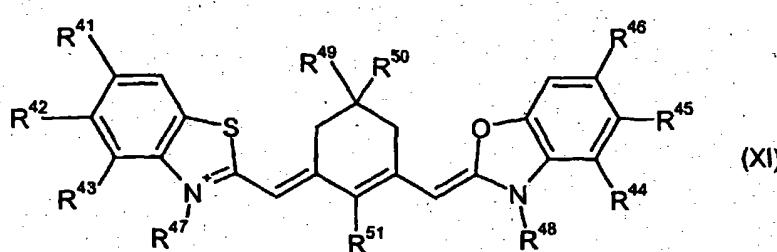
R⁶, R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten und einer der Reste R², R³ und R⁴ ein Ballastrest ist.

65 6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidemulsion rotempfindlich ist und wenigstens eine Verbindung der Formel X oder XI enthält.

DE 100 55 094 A 1



M.



M

worin

R⁴¹ bis R⁴⁶ unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung besitzen wie R³¹ bis R³⁶

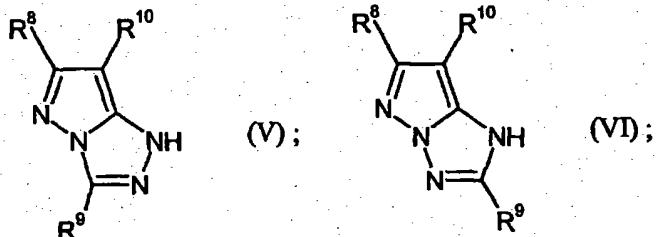
R⁴⁷ und R⁴⁸ unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung besitzen wie R³⁷ und R³⁸

R⁴⁹ und R⁵⁰ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R⁵¹ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe und

M ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Gegenion bedeuten.

7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine grünempfindliche Schicht wenigstens einen Purpurkuppler der Formeln V oder VI enthält,

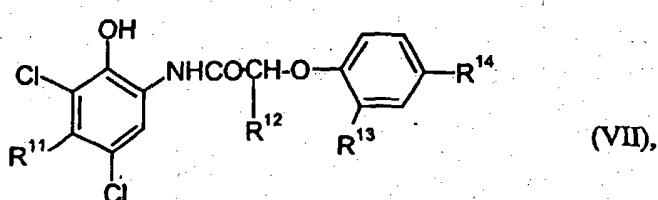


worin

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Amino, Anilino, Acylamino, Cyano, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbamoyl oder Alkylsulfamoyl, wobei diese Reste weiter substituiert sein können und wobei mindestens einer dieser Reste eine Ballastgruppe enthält, und

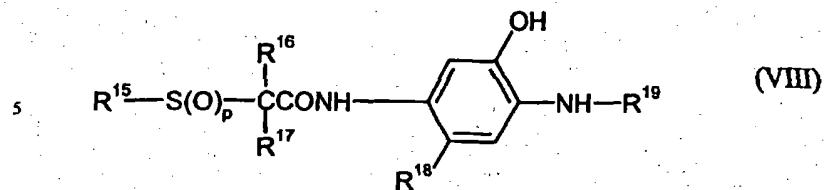
R¹⁰ Wasserstoff oder einen bei der chromogenen Kupplung abspaltbaren Rest bedeuten.

8. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine rotempfindliche Schicht wenigstens einen Blaugrünkuppler der Formel VII oder VIII enthält

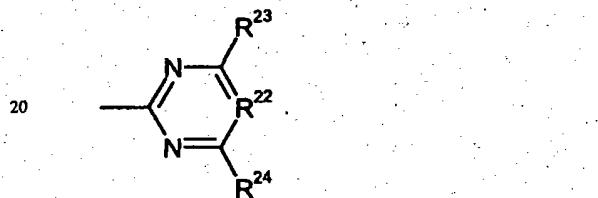


worin

R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeuten.



10 worin
 R^{15} Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,
 $\text{R}^{16}, \text{R}^{17}$ H, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,
 R^{18} H oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe,
 R^{19} -COR²⁰, -CO₂R²⁰, -CONR²⁰R²¹, -SO₂R²⁰, -SO₂NR²⁰R²¹, -CO-CO₂R²⁰, -COCONR²⁰R²¹ oder eine Gruppe der
15 Formel



25 R^{20} Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Hetaryl,
 R^{21} H oder R²⁰,
 R^{22} -N= oder -C(R²⁵)=,
 $\text{R}^{23}, \text{R}^{24}, \text{R}^{25}$ -OR²¹, -SR²¹, -NR²⁰R²¹, -R²¹ oder Cl und
30 p 1 oder 2 bedeuten.

35

40

45

50

55

60

65